LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXII. VOL. XXII. — 1892.
PARTE 1ª

PALERMO
TIPOGRAFIA " LO STATUTO "
1892

INDICE DEL VOLUME XXII.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 15 febbrajo 1892).

FASCICOLO II.

(pubblicato il 15 marzo 1892)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 31 marzo 1892)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 30 aprile 1892)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 25 maggio **1892**)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 7 luglio **1892**)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sopra alcuni derivati della santonina;

di PIETRO GUCCI e GIUSEPPE GRASSI-CRISTALDI.

(*Giunta il 27 novembre 1891*).

Nelle due Memorie (1) pubblicate separatamente da noi, dicemmo che avendo ottenuto dalla riduzione l'uno dell'idrazone della santonina e l'altro dell' ossima di essa i medesimi derivati, avevamo deliberato di continuarne lo studio in comune.

Ciò abbiamo fatto, ed in questa Memoria ne esponiamo i risultati.

Il prof. Cannizzaro, dallo studio dell'acido santonoso, aveva dedotto essere la santonina un derivato dell'esa-idro-dimetil-naftalina con un CO chetonico e con una catena laterale, residuo dell'acido propionico, collegata in forma lattonica.

Egli riserbò alle ulteriori esperienze il dimostrare definitivamente la posizione dei due metili, dell' ossigeno chetonico, degli atomi dell' idrogeno aggiunto al nucleo naftalico ed il modo del collegamento lattonico della catena laterale tricarbonica.

(1) P. Gucci, " Ricerche sopra la santoninossima e suoi derivati. „ Gazzetta chimica italiana, vol. XIX, pag. 367.—Ber. XXII, 731; G. Grassi-Cristaldi, " Sul santonin-fenil-idrazone e suoi prodotti di riduzione: Iposantonina ed Iso-iposantonina. „ Gazz. chim. ital., vol. XIX, pag. 382. — Ber. XXII, 732.

Le nostre esperienze hanno confermato queste deduzioni e ci hanno condotto a precisare alcune particolarità sulla costituzione della santonina e dei suoi derivati.

Noi frattanto in questa Memoria, per agevolare l' esposizione dei fatti, impieghiamo fino da principio formole di costituzione dedotte dalle seguenti, che assegniamo alla santonina ed all'acido santoninico, come quelle che, per ora, meglio riassumono i risultati delle nostre esperienze.

Santonina

Acido santoninico

Santoninammina $C_{15}H_{21}NO_2$.

Nel processo di riduzione, tanto della santoninossima con acido acetico al 50 % e amalgama di sodio (1), quanto dell' idrazone, sia con acido acetico diluito e amalgama di sodio (metodo di Tafel), sia con acido solforico e zinco in soluzione alcoolica (2), ciascuno di noi ottenne l' Iposantonina e l' Iso-iposantonina. Il fatto notevole che questi corpi comparivano soltanto quando si scaldava il liquido ottenuto con uno qualunque degli accennati metodi di

(1) Vedi Memorie citate.

(2) Id. id.

riduzione e che la prima a formarsi era l'Iposantonina, ci fece supporre la preesistenza di un altro corpo, il quale, in quelle condizioni, si sarebbe trasformato in Iposantonina e successivamente in Iso-iposantonina. La nostra supposizione era giusta e difatti, dopo una serie di tentativi, riuscimmo ad isolare il detto corpo che era la Santoninammina corrispondente alla formola $C_{15}H_{21}NO_2$.

Le difficoltà incontrate per isolare questa nuova sostanza si devono alla straordinaria solubilità nell'acqua, al duplice comportamento di base e di acido ed alla grande instabilità di essa. Per la sua preparazione e separazione si dovette abbandonare l'idea di partire dall'idrazone della santonina, dappoichè con questo la riduzione non è così netta e decisa come con l'ossima, la quale non solo non dà luogo a prodotti secondarii, ma dà relativamente una quantità minima di sostanze resinose.

Inoltre, per la riduzione, al metodo di Tafel ed a quello dell'acido acetico e amalgama di sodio, si preferì l'uso dell'acido solforico e polvere di zinco, in quanto che così la reazione procedette ad una temperatura più bassa, e ci permise di effettuare più facilmente la separazione della base.

Si ottenne così il solfato acido della santoninammina. Il modo migliore per preparare questo sale fu il seguente:

Si sospesero in un matraccio 10 grammi di ossima in circa 400 cm³. di alcool al 90 %, si versarono 20 cm³. di acido solforico concentrato e della polvere di zinco a poco per volta sino a raggiungere il peso di 50 o 60 grammi.

Si agitò di tempo in tempo e si tenne il tutto a bagno di sabbia badando di non oltrepassare la temperatura di 30° o 40° (1). Con l'aggiunta di qualche goccia di soluzione di cloruro platinico, o di solfato di rame, si facilitò la riduzione la quale in capo a due giorni fu completa. Si riunì il prodotto di varie preparazioni, si filtrò per separare lo zinco rimasto, e il liquido, che era quasi scolorato, venne distillato a pressione ridotta sino ad eliminazione completa dell'alcool; rimase nel pallone una massa solida, leggermente colorata in giallo, sospesa nel liquido molto acido.

(1) In estate non occorse fare uso del bagno di sabbia e si ebbe un rendimento migliore.

Raffreddando il residuo, aumentò considerevolmente la sostanza solida, la quale venne raccolta su filtro di tela, spremendo alla pompa, con l' aiuto di un pestello sino ad eliminazione completa dell' acqua. Si lavò poscia con poco alcool freddo e quindi con etere anidro che portò via quasi tutta la resina che inquinava il solfato della base.

Il filtrato, previa distillazione dell' etere e dell' alcool, si diluì con molta acqua e si riscaldò a 100^0 per trasformare in Iposantonina il resto della base rimasta disciolta.

La porzione raccolta sul filtro, già bianca, venne compressa fra carta e trattata con alcool assoluto e caldo per separarla dalla maggior parte del solfato di zinco. Una parte del solfato della base si separò cristallizzata dal soluto alcoolico per raffreddamento e il rimanente si precipitò coll' aggiunta di etere anidro (circa 3 o 4 volte il volume dell'alcool).

Si ottenne così il solfato di santoninammina in laminette di lucentezza argentea, inquinato tuttavia da piccole quantità di solfato di zinco. Per liberarlo assolutamente da questo, venne ricristallizzato nell' alcool assoluto e fu ripetuto il trattamento con etere.

Per l' analisi ci servimmo della porzione precipitata dall' etere, la quale, essiccata nel vuoto sulla potassa fusa, fondeva a $145-146^0$.

I dati analitici condussero alla formola:

$$C_{15}H_{21}NO_2 \, . \, H_2SO_4 \, . \, H_2O \quad .$$

Infatti:

I. gr. 0,4668 di sostanza diedero gr. 0,8503 di CO_2 e gr. 0,2930 di H_2O.

II. gr. 0,5374 di sostanza diedero gr. 0,9752 di CO_2 e gr. 0,3430 di H_2O.

III. gr. 0,5078 di sostanza diedero cm^3. 18,4 di azoto alla pressione di mm. 752,4 (corretta) ed alla temperatura di $14^0,5$.

Da cui:

calcolato per		trovato		
	$C_{15}H_{21}NO_2 . H_2SO_4 . H_2O$	I.	II.	III.
C_{15}	49,58 %	49,67	49,49	—
H_{25}	6,88 „	6,97	7,09	—
N	3,85 „	—	—	4,21

L'acido solforico fu determinato decomponendo a 100° a b. m. la soluzione acquosa del solfato della base; si filtrò l'Iposantonina separatasi e si precipitò con cloruro di bario.

Gr. 0,7514 di sostanza diedero gr. 0.4808 di $BaSO_4$, da cui per l'acido solforico si ebbe :

calcolato	trovato
26,99 %	26,90 %

Il solfato di santoninammina è una sostanza candida quando vien cristallizzata nell'alcool, di lucentezza argentea se precipitato coll'etere; poco solubile nell'alcool a freddo, molto a caldo; molto solubile nell'acqua, sia a caldo, sia a freddo e la soluzione assume reazione acida. Negli altri solventi comuni è insolubile a freddo ed a caldo. In soluzione acquosa, verso 100°, si decompone dando Iposantonina. È attivo alla luce polarizzata ed è fortemente levogiro. Per gr. 1,5608 di solfato di santoninammina sciolti nell' acqua al volume di 100 cm^3. la deviazione a sinistra , per un tubo lungo 220 mm. ed alla temperatura di 10°,5 fu di 3°,56 ; da cui, per la riga gialla del sodio, si ha il potere rotatorio specifico :

$$[\alpha]_D = -103,67$$

Il solfato di santoninammina, previamente seccato nel vuoto fino a peso costante, se si scalda a 100° in una stufa, poco dopo imbrunisce e si altera profondamente perdendo di peso. A temperature inferiori a 100° rimane inalterato. Questo comportamento non ci permise di ottenere il solfato di santoninammina senza l'acqua di cristallizzazione.

La *Santoninammina* si ottenne libera decomponendo a freddo con una soluzione diluitissima di idrato potassico , e meglio di carbonato sodico , il solfato della base disciolto nell' acqua. La Santoninammina si separò così in aghi finissimi che con l' agitazione arrivarono a formare una densa poltiglia. Si raccolse subito sopra un filtro e si spremette alla pompa ; poscia, senza lavarla, perchè solubilissima in tutti i solventi, venne compressa fra carta ed essiccata nel vuoto sulla potassa fusa. Fu ridisciolta quindi nell' etere anidro per liberarla da un po' di carbonato sodico che

l'accompagnava, e il soluto etereo si fece evaporare nel vuoto. Si ottenne così cristallizzata in aghetti bianchi e lucenti che fondono a 96°. Ma questo stato di purezza non durò molto, in quanto che, anche mentre cristallizzava, a poco a poco ingialliva alterandosi profondamente.

Si fecero molti tentativi per averla pura, ma furono sempre infruttuosi: la Santoninammina da bianca, cristallina e solubilissima nell'acqua, si trasforma in una sostanza gialla insolubile in essa, tanto a freddo, quanto a caldo.

Per dimostrare, del resto, che corrisponde alla formola:

$$C_{15}H_{21}NO_2 = C_{14}H_{18}O_2 : CH \,.\, NH_2$$

si trasformò nel cloridrato e questo nel cloroplatinato.

Il cloridrato si preparò per due vie:

1° La Santoninammina, di recente precipitata e seccata fra carta, si sciolse in alcool assoluto, si filtrò la soluzione per separarne il carbonato sodico che l'accompagnava e si trattò con una soluzione alcoolica di acido cloridrico, poscia vi si aggiunse dell'etere anidro. Poco dopo si separò il cloridrato in aghetti bianchi che si raccolsero sopra un filtro e si essiccarono nel vuoto sulla potassa fusa.

2° Alla soluzione eterea della base, seccata con cloruro di calcio fuso, si aggiunse una soluzione di acido cloridrico secco in etere anidro. Subito si formò un bel precipitato bianco amorfo che, con l'agitazione, si depose in grumi in fondo al recipiente lasciando perfettamente limpido l'etere. Si decantò questo, si sciolse la massa bianca in poco alcool assoluto caldo e il soluto si mise ad evaporare nel vuoto. In capo a pochi giorni si separarono dei bei cristalli di cloridrato senza colore e lucenti. Nel liquido, da cui si separarono questi cristalli, si versò dell'etere anidro, il quale determinò poco dopo la separazione di altro cloridrato in aghi parimente senza colore.

Il cloridrato di santoninammina ottenuto con ambo i metodi fonde alla temperatura di 199°.

Nell'acqua è molto più solubile del solfato. La soluzione rimane limpida a temperatura ordinaria per parecchio tempo; però scal-

data verso 100^0, come quella del solfato, si decompone dando Iposantonina.

Nell'alcool assoluto, sia a freddo, sia a caldo , è molto più solubile del solfato.

Anch'esso è attivo alla luce polarizzata ed è levogiro.

Gr. 2,3120 di cloridrato di santoninammina sciolti nell' acqua al volume di 100 cm^3. diedero, con un tubo lungo mm. 220, una deviazione a sinistra di 6^0,96 (temperatura 11^0,5), da cui , per la riga gialla del sodio, si calcolò il potere rotatorio specifico :

$$[\alpha]_D = - 136,83 \quad .$$

I cristalli ottenuti per evaporazione del soluto alcoolico, furono misurati dall' egregio prof. Lorenzo Bucca, il quale gentilmente ci comunicò quanto segue :

" Cristalli monoclini, prismatici, formati essenzialmente dal prisma [110] e terminati dalla base [001], e spesso anche dal pinacoide [$\bar{1}$01]. Queste sono le uniche faccie che permisero delle misure attendibili, sulle quali si potè calcolare le costanti :

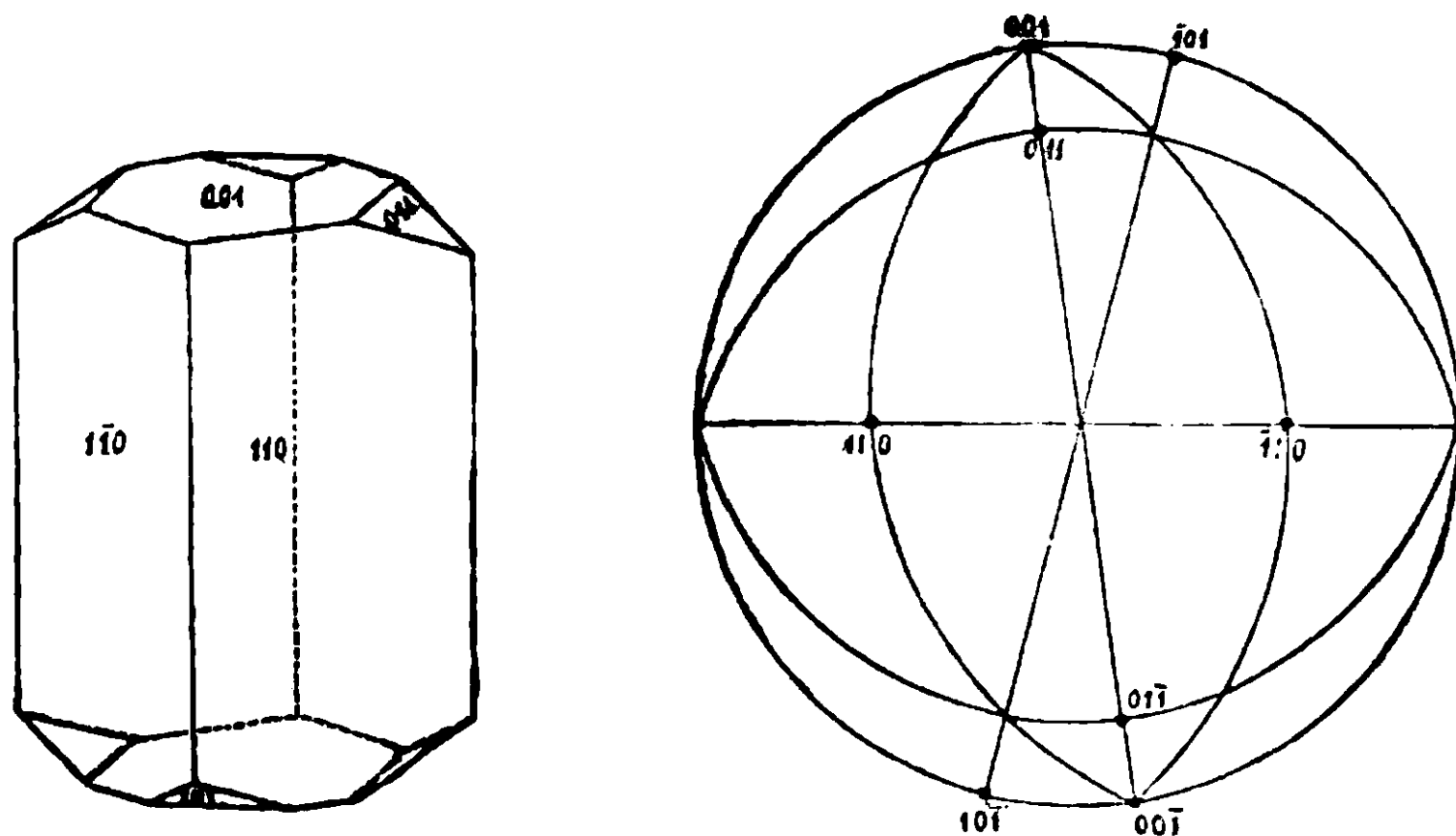
$$a : b : c = 0,620594 : 1 : 0,241833$$

$$\beta = 82^0,52',30''$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(110)(1$\bar{1}$0)	15	63^0,4′	63^0,21′	63^0,15′,00″	*
(110)(001)	10	83 ,50	83 ,59	83 ,56 ,15	*
(001)($\bar{1}$01)	8	22 , 1	22 ,11	22 .6 ,45	*

" In taluni cristalli compaiono delle faccette laterali della zona della clinodiagonale, riferibili con molta probabilità al prisma [011]: ma piccolissime e a riflessi così indecisi da far rinunziare a qualsiasi tentativo di misura.

" Il piano degli assi ottici è parallelo a (010); la bisettrice acuta

resta dentro l' angolo ottuso degli assi x z e dista pochi gradi dall'asse verticale. Sulle faccie del prisma [110] l'estinzione è appena di 3^0 „.

Il *cloroplatinato* si ottenne aggiungendo un eccesso di cloruro di platino alla soluzione acquosa concentrata del cloridrato. Si formò subito un precipitato giallo che raccolto sopra un filtro e lavato dapprima con alcool e poscia con etere anidro, fu seccato nel vuoto sull'acido solforico.

Si preparò anche col solfato aggiungendo alla soluzione acquosa concentrata di esso acido cloridrico fumante e cloruro platinico. A differenza di quello ottenuto dal cloridrato, si presentò in cristalli rosso-aranciati, ora tabulari ed ora aciculari, che furono lavati e seccati nel modo sopra indicato.

Il cloroplatinato ottenuto con questi due metodi diede all' analisi i seguenti risultati :

I. gr. 1,0303 di cloroplatinato diedero gr. 1,4988 di CO_2 e gr. 0,4622 di H_2O.

II. „ 0,7870 di cloroplatinato diedero gr. 1,1485 di CO_2 e gr. 0,3499 di H_2O.

III. „ 0,6911 di cloroplatinato diedero cm^3. 20 di azoto alla pressione di 760^{mm},29 (corr.) ed alla temperatura di 22^0,4.

IV. „ 0,6710 di cloroplatinato diedero cm^3. 18,2 di azoto alla pressione di 761^{mm} (corr.) ed alla temperatura di 15^0,7.

V. „ 1,4572 di cloroplatinato diedero gr. 0,3113 di platino.

VI. „ 0,2727 „ „ „ 0,0588 „

VII. „ 0,2670 „ „ cm^3. 6,9 di azoto alla pressione di 755^{mm},5 (corr.) ed alla temperatura 7^0,8.

VIII. gr. 0,2329 di cloroplatinato diedero gr. 0,0495 di platino.

Da cui riferendosi a 100, si ha:

calcolato per $[C_{15}H_{21}NO_2 . HCl]_2PtCl_4$		trovato							
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_{30}	39,86	39,67	39,80	—	—	—	—	—	—
H_{44}	4,87	4,98	4,94	—	—	—	—	—	—
N_2	3,09	—	—	3,27	3,16	—	—	3,09	—
Pt	21,51	—	—	—	—	21,35	21,56	—	21,25
Cl_6	23,58								
O_4	7,09								
	100,00								

Le analisi indicate coi numeri VII e VIII furono fatte col cloroplatinato proveniente dal cloridrato e le altre con quello proveniente dal solfato.

Trasformazione della Santoninammina in Iposantonina.

Azione dell'acido nitroso. — La Santoninammina, sia sotto forma di base libera, sia allo stato di cloridrato o di solfato, trattata a temperatura ordinaria con acido nitroso, dà luogo a sviluppo di azoto e produzione di Iposantonina secondo la seguente equazione:

$$C_{15}H_{21}NO_2 + HNO_2 = N_2 + 2H_2O + C_{15}H_{18}O_2$$

Per questa trasformazione si prestò meglio il solfato. A tal uopo si sciolsero a freddo 5 grammi di solfato di santoninammina in circa 500 cm^3. di acqua, si aggiunse alla soluzione dell'acido acetico e la quantità calcolata di nitrito sodico.

Bentosto si avvertì lo sviluppo di bollicine di azoto, nel mentre che la soluzione limpida accennò ad un intorbidamento, il quale aumentò sino a dar luogo ad un precipitato. Si agitò di tempo iu tempo. Dopo circa 10 ore la reazione fu completa.

Il precipitato venne raccolto sopra un filtro, lavato con acqua e cristallizzato nell'alcool.

Il punto di fusione, il potere rotatorio e tutte le altre proprietà furono identiche a quelle dell'Iposantonina già descritta nelle due Memorie summentovate.

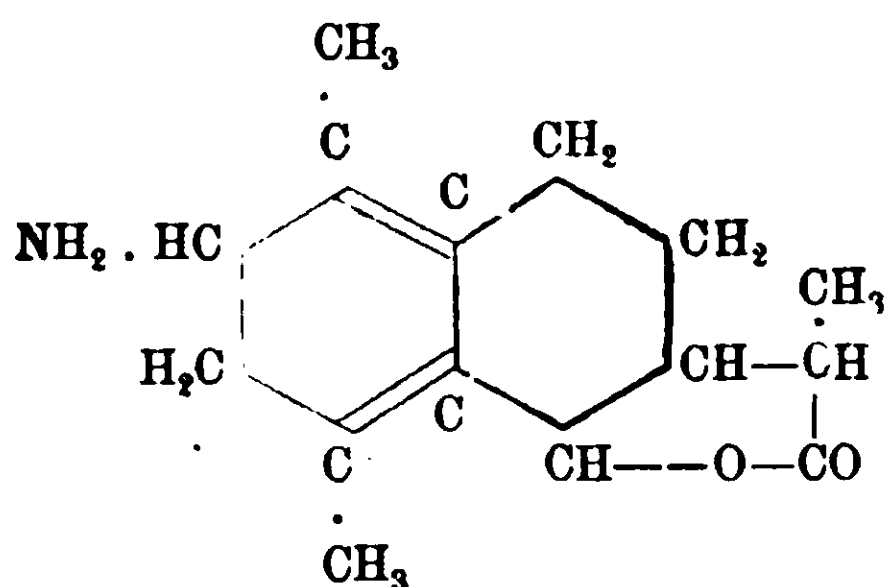
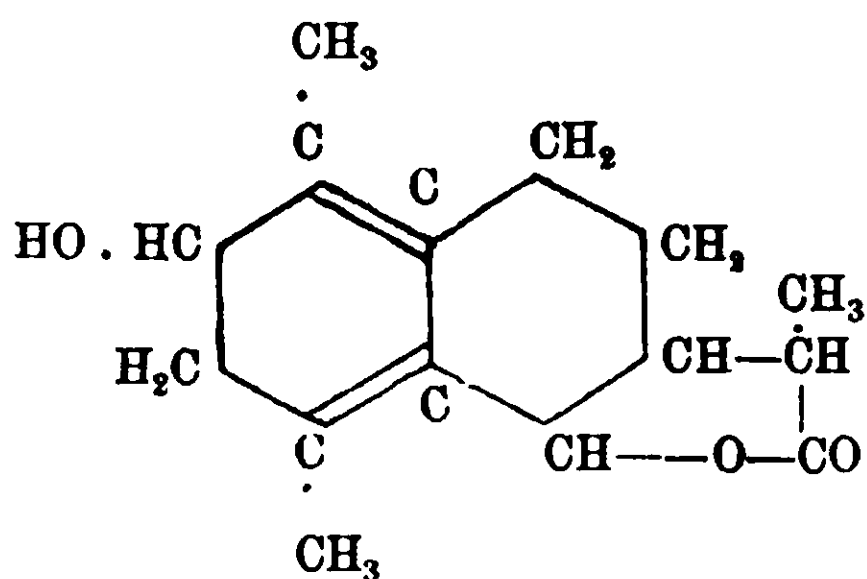
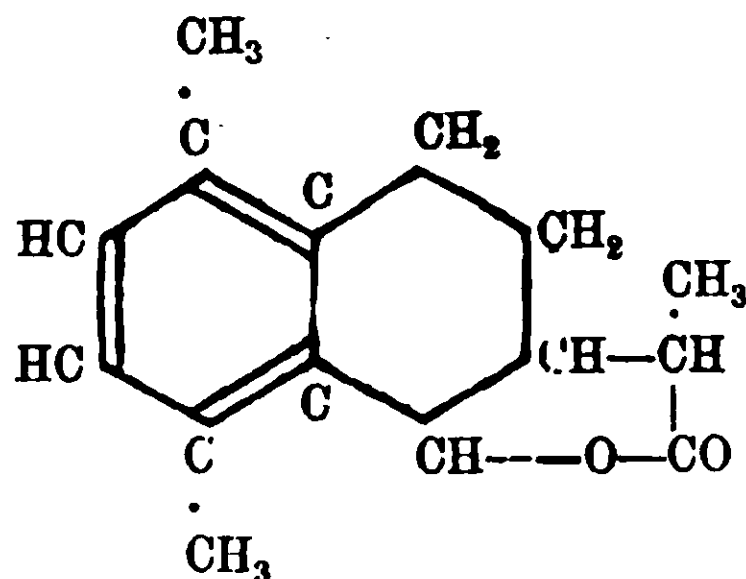
Questa trasformazione si può interpretare con le seguenti formole :

CH₃ C CH₂ C NH₂ . HC CH₂ CH₃ H₂C CH—CH C C CH—O—CO CH₃

Santoninammina

CH₃ C CH₂ C HO . HC CH₂ CH₃ H₂C CH—CH C C CH—O—CO CH₃

Prodotto intermedio

CH₃ C CH₂ C HC CH₂ CH₃ HC CH—CH C C CH—O—CO CH₃

Iposantouina

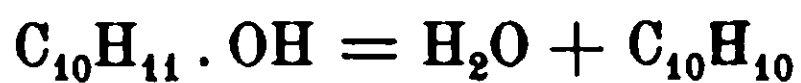
E questa interpretazione è confermata dalla analogia del comportamento della tetra-idro-β-naftilammina.

Difatti Bamberger, come prodotto di decomposizione del nitrito della tetra-idro-β-naftilammina (1), ottenne la bi-idronaftalina con formazione di acqua e sviluppo di azoto. Egli ammise che la reazione si effettuasse in due fasi, cioè : che nella prima si generasse il naftolo :

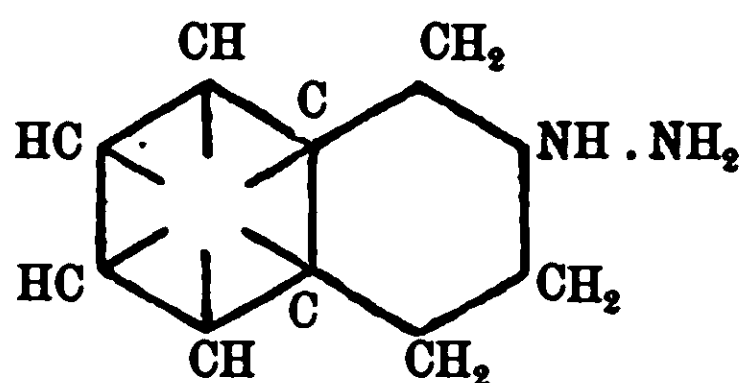
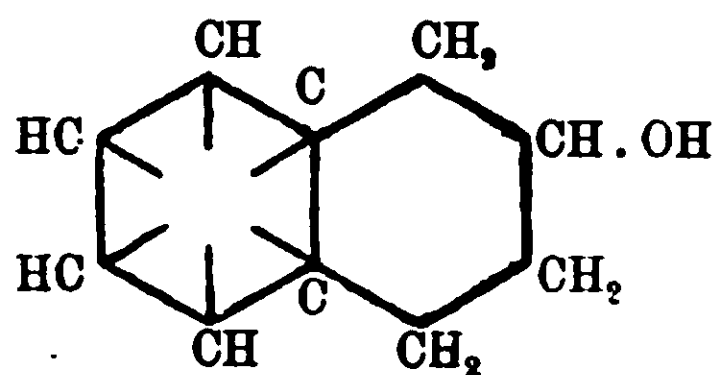
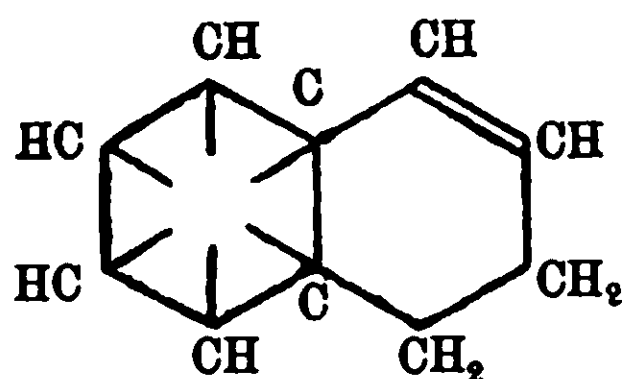
$$C_{10}H_{11} . NH_2 . HNO_2 = N_2 + H_2O + C_{10}H_{11} . OH$$

Nitrito della Tetra-idro-β-naftil-ammina — Tetra-idro-β-naftolo

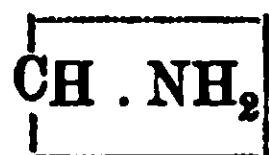
e che nella seconda, eliminandosi gli elementi di una molecola di acqua, si producesse la biidronaftalina, cioè :

$$C_{10}H_{11} . OH = H_2O + C_{10}H_{10}$$

Tetra-idro-naftolo — Biidro-naftalina

(1) Eug. Bamberger und Rud. Müller, „Ueber β-Tetrahydronaphtylamin". Ber. XXI, 1116.

Trasformazioni che si possono rappresentare secondo Bamberger coi seguenti schemi:

Tetraidro-β-naftilammina

Tetraidro-β-naftolo

Biidro-naftalina

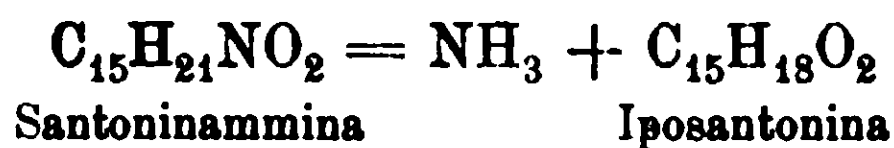
Il completo parallelismo nel comportamento della tetraidro-β-naftiiammina e della Santoninammina, in presenza dell'acido nitroso, non lascia alcun dubbio oramai che questa dobba contenere, come quella, l'aggruppamento atomico .

$$CH\,.\,NH_2$$

e possederne le medesime funzioni alifatiche.

Azione dell' acqua. — La trasformazione della Santoninammina in Iposantonina si effettua anche per la sola azione dell' acqua a moderato calore.

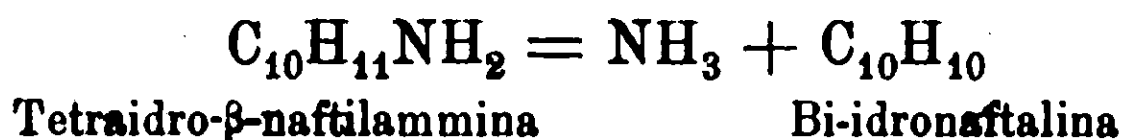
La soluzione acquosa a freddo non soffre alcuna alterazione; ma se però viene riscaldata a 100^0, dopo circa 10 minuti, si separa un precipitato dovuto alla formazione dell'Iposantonina, e contemporaneamente si avverte l'odore dell'ammoniaca.

La trasformazione è quantitativa, e si può rappresentare con la seguente equazione:

$$\underset{\text{Santoninammina}}{C_{15}H_{21}NO_2} = NH_3 + \underset{\text{Iposantonina}}{C_{15}H_{18}O_2}$$

Essa trova anche quì completa analogia col comportamento della

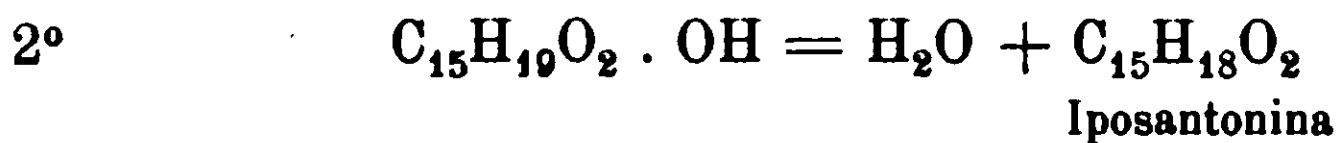
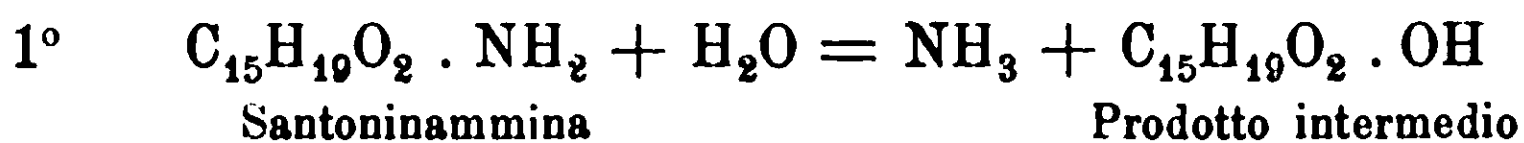
tetraidro-β-naftilammina (1) la quale per azione del calore si scinde in ammoniaca e bi-idronaftalina, cioè :

$$C_{10}H_{11}NH_2 = NH_3 + C_{10}H_{10}$$

Tetraidro-β-naftilammina — Bi-idronaftalina

Ora, per il fatto che la Santoninammina si decompone solo in presenza di acqua, si può ammettere che la reazione si compia in due fasi : e precisamente che nella prima, l'acqua, per azione del calore, reagisca in modo da sostituire l' NH_2 con l' OH ; e nella seconda il prodotto risultante, perdendo gli elementi di una molecola di acqua, come nella reazione coll'acido nitroso, dia l' Iposantonina, cioè :

1° $$C_{15}H_{19}O_2 . NH_2 + H_2O = NH_3 + C_{15}H_{19}O_2 . OH$$

Santoninammina — Prodotto intermedio

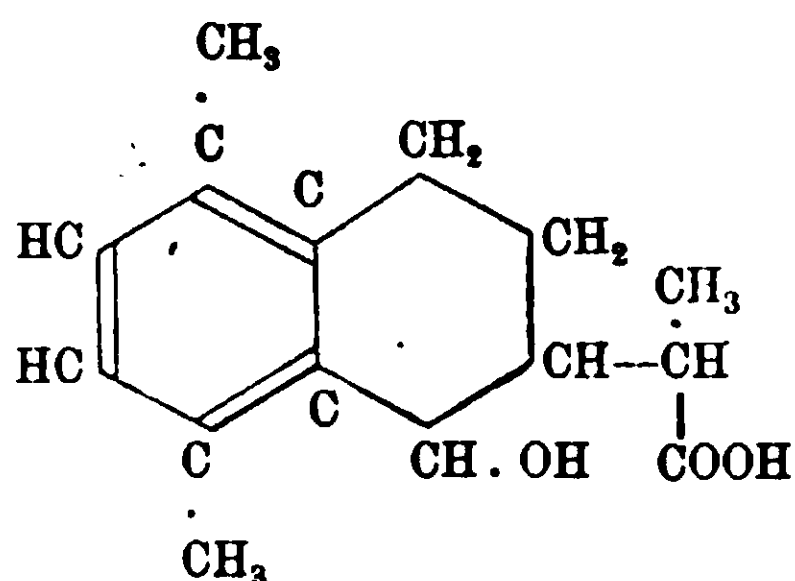
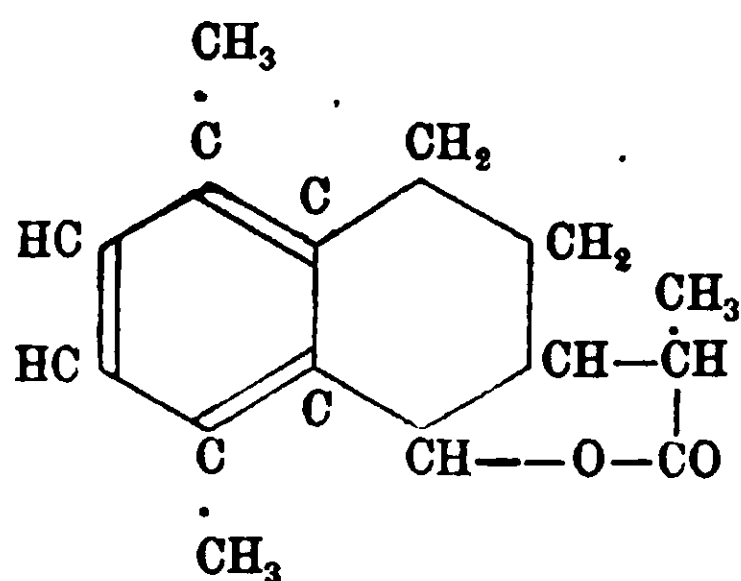
2° $$C_{15}H_{19}O_2 . OH = H_2O + C_{15}H_{18}O_2$$

Iposantonina

Comunque sia, viene accertato il fatto che per la trasformazione della Santoninammina in Iposantonina è sufficiente l' azione dell'acqua sotto l'influenza del calore.

Anche sui sali, a freddo l' acqua non ha alcuna azione. Il solfato si potè conservare sino a quindici giorni in soluzione acquosa senza che questa accennasse ad una minima decomposizione. Ciò venne corroborato dal potere rotatorio che si trovò sempre costante. Ma se però la soluzione viene scaldata, anche verso 60°, da limpida incomincia a diventare lattiginosa e finisce col dar luogo alla separazione delle laminette lucenti e iridiscenti dell'Iposantonina. Anzi questa trasformazione si presta benissimo alla preparazione dell'Iposantonina, la quale si ottiene così direttamente scevra di Iso-iposantonina.

(1) Eug. Bamberger und. Rud. Müller, " Ueber β-Tetrahydronaphtylamin ". Ber. XXI, 859.

Iposantonina ed Acido iposantoninico.

```
      CH3                                   CH3
       .                                     .
       C      CH2                            C      CH2
          C                                     C
HC              CH2                 HC               CH2
                    CH3                                  CH3
HC              CH—CH               HC               CH—CH
          C            |                        C           |
       C      CH——O—CO                       C      CH.OH  COOH
       .                                     .
      CH3                                   CH3
```

L' Iposantonina $C_{15}H_{18}O_2$, ottenuta in uno qualunque dei modi sopraindicati, ha, come abbiamo già detto, i caratteri precisi di quella ottenuta, sia dal santoninidrazone, sia dalla santoninossima coi procedimenti descritti nelle nostre citate Memorie. Fonde a 152-153^0; è destrogira; è insolubile nell' acqua, poco solubile nell'etere, solubilissima, anche a freddo, nel cloroformio, nel benzolo e nell' acido acetico glaciale. Neil' alcool, mentre a freddo è pochissimo solubile, a caldo è solubilissima, e perciò l' alcool è il solvente più adatto per la sua depurazione.

Il suo potere rotatorio fu determinato su campioni di origine diversa, ottenuti, uno riscaldando il liquido proveniente dalla riduzione dell'acetilsantoninossima con acido acetico e amalgama di sodio e depurando il prodotto colla cristallizzazione frazionata; uno riscaldando il soluto acquoso del solfato di santoninammina ed uno per l'azione dell'acido nitroso sul solfato stesso, e si trovò costante.

Difatti :

I. Per gr. 2,2956 d'Iposantonina, proveniente dall' acetilsantoninossima, seccata a 100^0 e sciolta nel benzolo al volume di 100 cm^3., la deviazione a destra, impiegando un tubo lungo 220 mm., fu di 1^0,63, da cui, per la riga gialla del sodio, si calcolò il potere rotatorio specifico :

$$[\alpha]_D = + 32,37 \quad .$$

II. Per grammi 2,4244 d'Iposantonina, proveniente dal solfato di santoninammina col solo riscaldamento, seccata a 100^0 e sciolta nel benzolo al volume di 100 cm^3., la deviazione a destra, im-

piegando lo stesso tubo di 220 mm., fu di 1°,74, ed il potere rotatorio specifico è:

$$[\alpha]_D = + 32,71 \quad .$$

III. Per gr. 2,1732 d'Iposantonina, preparata dal solfato di santoninammina coll' acido nitroso, seccata a 100° e sciolta nel benzolo al volume di 100 cm³., la deviazione a destra fu di 1°,56, ed il potere rotatorio specifico è:

$$[\alpha]_D = + 32,67 \quad .$$

I cristalli, ottenuti dallo svaporamento spontaneo delle soluzioni benzoliche od eteree, furono misurati dall'egregio prof. L. Bucca, il quale ci comunicò quanto segue:

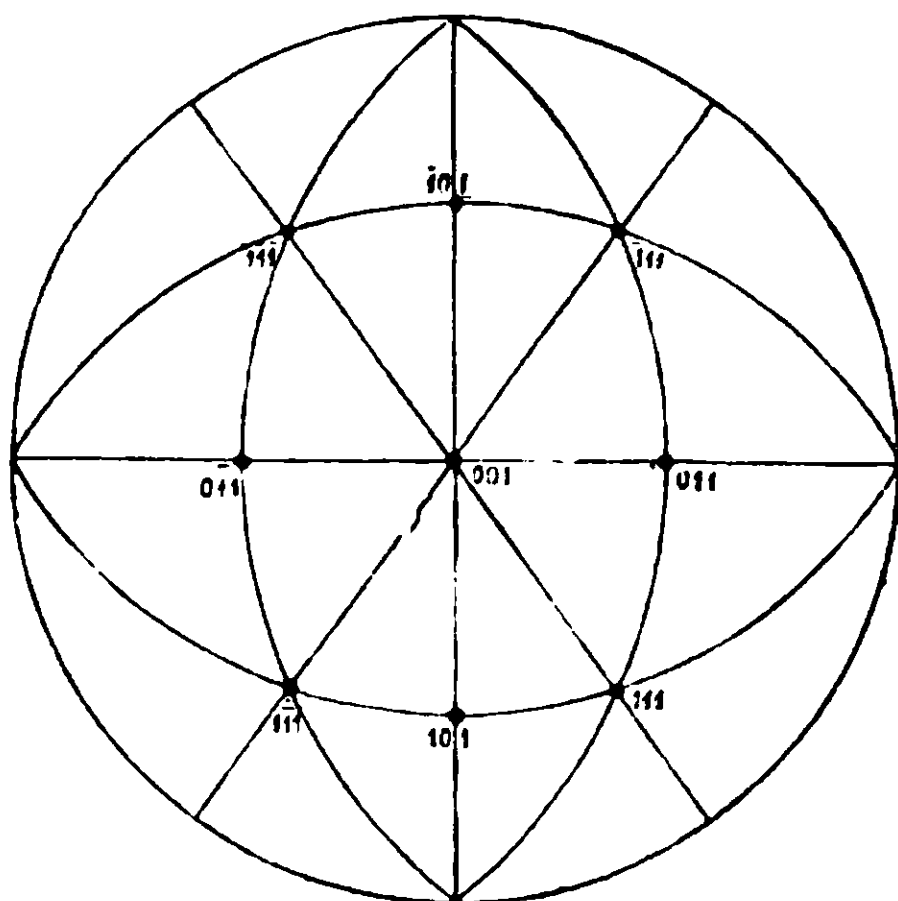
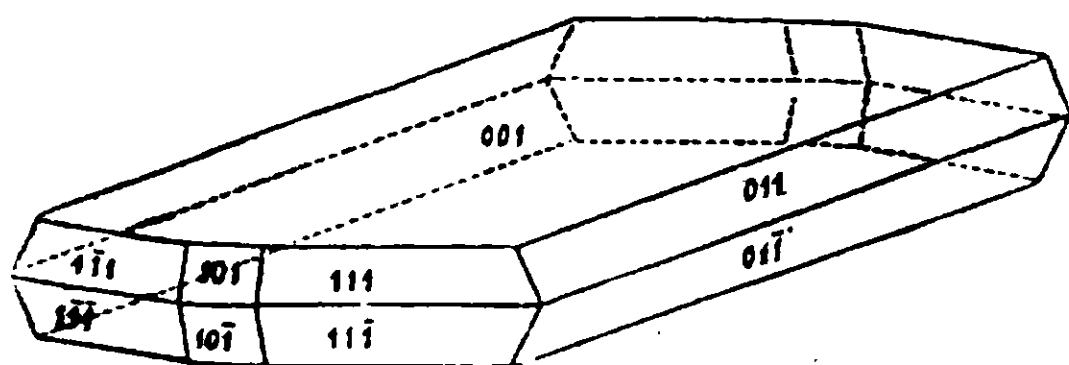
" Sistema trimetrico

$$a : b : c = 0,71799 : 1 : 1,35968$$

" Forme osservate: [001], [111], [011], [101].

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(001)(011)	12	53°,25'	53°,50'	53°,40'	•
(001)(111)	10	66 ,30	66 ,54	66 ,47	•
(111)(011)	3	48 ,10	48 ,15	48 ,12	48°,17'26"
(111)(101)	3	32 ,30	32 ,41	32 ,35	32 ,26 ,42
(101)(001)	3	62 , 7	62, 15	62 ,10	62 , 9 ,48

" I cristalli sono tabulari per il grande sviluppo del pinacoide [001]. Il piano degli assi ottici è parallelo a (010): la bisettrice

acuta coincide coll'asse delle y: l'angolo apparente degli assi ottici è di circa 46^0 „.

L'Iposantonina dalle soluzioni alcaline, lentamente a freddo, rapidamente a caldo, è trasformata nel sale di un acido di cui è il lattone.

Quest' acido è quello appunto a cui diamo il nome di *iposantoninico*, e si prepara per il meglio nel modo seguente: un soluto alcoolico d' Iposantonina, concentrato a bollore, si versa a poco per volta nell' acqua di barite calda molto o bollente, e quando l' Iposantonina, che sulle prime si separa estremamente divisa, si sia tutta sciolta, si filtra, se occorre, si aggiunge circa un egual volume d'acqua e si raffredda il tutto meglio che si può. Qualora il liquido così preparato risulti giallognolo, si sottopone alla corrente di anidride carbonica e così il carbonato baritico, proveniente dall'eccesso della barite, porta seco la materia colorante; e in caso diverso si aggiunge addirittura acido cloridrico diluitissimo, in leggero eccesso, il quale dà luogo alla formazione di un precipitato voluminoso perfettamente bianco. Se l' acido cloridrico non fosse abbastanza diluito, farebbe separare delle masse glutinose che non si presterebbero affatto alle lavature e, per quella parte che rimarrebbe inclusa, determinerebbe il mutamento, che più sotto descriveremo, dell' acido iposantoninico in Iso-iposantonina. Il precipitato ottenuto nelle debite condizioni, si raccoglie subito su tela, si lava con acqua fredda sino alla eliminazione

oompleta dell'acido cloridrico, poi si strizza e si asciuga fra carta o all' aria libera, quindi si tratta con alcool assoluto (in cui è solubilissimo anche a freddo) senza oltrepassare la temperatura di 60°, ed al soluto alcoolico si aggiunge circa il 20 % di acqua scaldata alla stessa temperatura. Per raffreddamento del liquido, si depone l'acido iposantoninico in grossi cristalli trasparentissimi, i quali si mantengono all'aria affatto inalterati come lo mostrano alcuni che da quasi due anni conserviamo.

Le misure cristallografiche furono fatte dallo stesso prof. Bucca, il quale ci comunicò quanto segue:

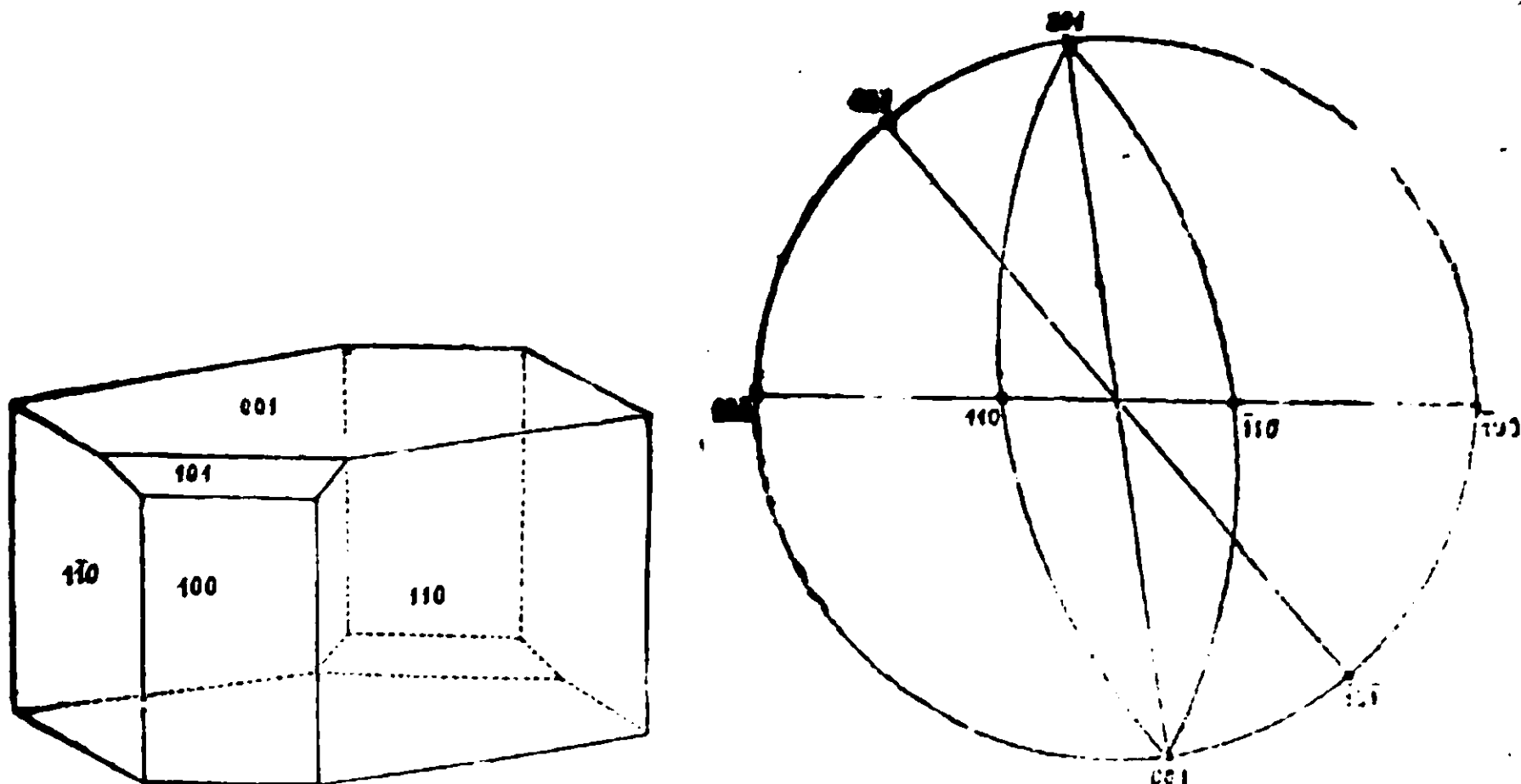
" Sistema monoclino:

$$a : b : c = 1,421239 : 1 : 0,954173$$

$$\beta = 81°,47'$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(001)(110)	10	85°, 8'	85°,30'	85°,15'	•
(001)(100)	8	81 ,30	81 ,51	81 ,47	•
(101)(110)	5	68 ,14	68 ,28	68 ,24	•
(100)(101)	4	50 ,32	50 ,42	50 ,37	50°,33',18''
(100)(110)	4	54 ,33	54, 39	54 ,35	54 ,35 ,26

" I cristalli sono appiattiti secondo il pinacoide di base [001]. Per lo più sono formati dalla combinazione [110], [100] e [001],

con tutto l' aspetto esagonale. Sovente però appare il pinacoide [101] „.

L'acido iposantoninico nella sua composizione corrisponde ad una molecola d'Iposantonina più una d'acqua, cioè:

$$\underset{\text{Acido iposantoninico}}{C_{15}H_{20}O_3} = \underset{\text{Iposantonina}}{C_{15}H_{18}O_2} + H_2O$$

Disidratato con l'anidride acetica ridà l' Iposantonina quantitativamente e con tutte le sue proprietà. Difatti da un grammo di acido polverizzato e seccato nel vuoto sull' acido solforico si ebbero:

gr. 0,918 d' Iposantonina [teorico = 0,928] .

L' esperienza si fece disciogliendo a caldo l' acido nell' anidride acetica, che non ha azione chimica sull' iposantonina, svaporando il solvente a pressione ridotta e scaldando a 100° nel vuoto il residuo fino a peso costante.

Resta dunque fuori di dubbio che l' acido iposantoninico sia un ossi-acido di cui l'Iposantonina è il lattone. Però l'acido iposantoninico scaldato da solo, già prima di 100°, perde, senza fondere, la molecola dell' acqua, ma non ridà l' Iposantonina, invece dà il suo isomero Iso-iposantonina identica a quella già da noi descritta nelle citate Memorie.

La quantità dell' acqua che si elimina sta a quella dell'Iso-iposantonina residuo come, in numeri interi, 18 sta a 230 ($18 = H_2O$, $230 = C_{15}H_{18}O_2$), il che conferma la composizione dell'acido.

Le analisi furono fatte sopra porzioni di acido di due diverse preparazioni e fornirono i seguenti dati:

I. Gr. 0,8304 di acido diedero gr. 0,7679 di Iso-iposantonina, e l'acqua eliminatasi fu gr. 0,0625.

II. Gr. 0,8402 di acido diedero gr. 0,7769 di Iso-iposantonina, e l'acqua eliminatasi fu gr. 0,0633.

L' acido iposantoninico devia il piano della luce polarizzata a sinistra, cioè in senso opposto a quello del suo lattone.

Per gr. 4,0344 di acido sciolto nell'alcool al volume di 100 cm^3., la deviazione a sinistra, impiegando un tubo lungo 220 mm., fu di 0^o,410, e il suo potere rotatorio specifico è:

$$[\alpha]_D = -4,62 \quad .$$

L' acido iposantoninico è solubilissimo nell' alcool concentrato anche a freddo, discretamente solubile nell'etere, poco solubile nel benzolo e nel cloroformio a caldo, ed a freddo molto di meno. I suoi cristalli presentano la particolarità di lampeggiare con luce verde intensa quando vengano frantumati.

Iso-iposantonina ed Acido iso-iposantoninico.

L'iso-iposantonina descritta nelle nostre due precedenti Memorie, fu ottenuta come prodotto di trasformazione dell'Iposantonina. La scoperta dell' acido iposantoninico ci ha permesso di determinare meglio le condizioni della sua formazione.

La soluzione del sale baritico dell' acido iposantoninico, per quanto sia bollita lungamente, anche in presenza di un eccesso di barite, non soffre mutamenti e ridà l'acido inalterato.

L'acido libero però, scaldato da solo, come già abbiamo detto, o in seno all'acqua, o lasciato in contatto con soluzioni di acidi, per quanto fredde, perde acqua e si converte quantitativamente in Iso-iposantonina.

L' Iso-iposantonina si ottiene altresì nel modo indicato nelle

nostre Memorie, cioè per l'azione degli acidi acquosi, specialmente a caldo, sull'Iposantonina direttamente.

Fonde a 167°,5—68°,5; è insolubile nell' acqua; negli altri solventi, alcool, etere, cloroformio ecc., presenta presso a poco la stessa solubilità dell'Iposantonina, ad eccezione del benzolo, in cui è molto meno solubile.

Dalla soluzione benzolica o alcoolica si ottennero dei cristalli che furono esaminati dall'egregio prof. L. Bucca.

Ecco quanto gentilmente ci comunicò:

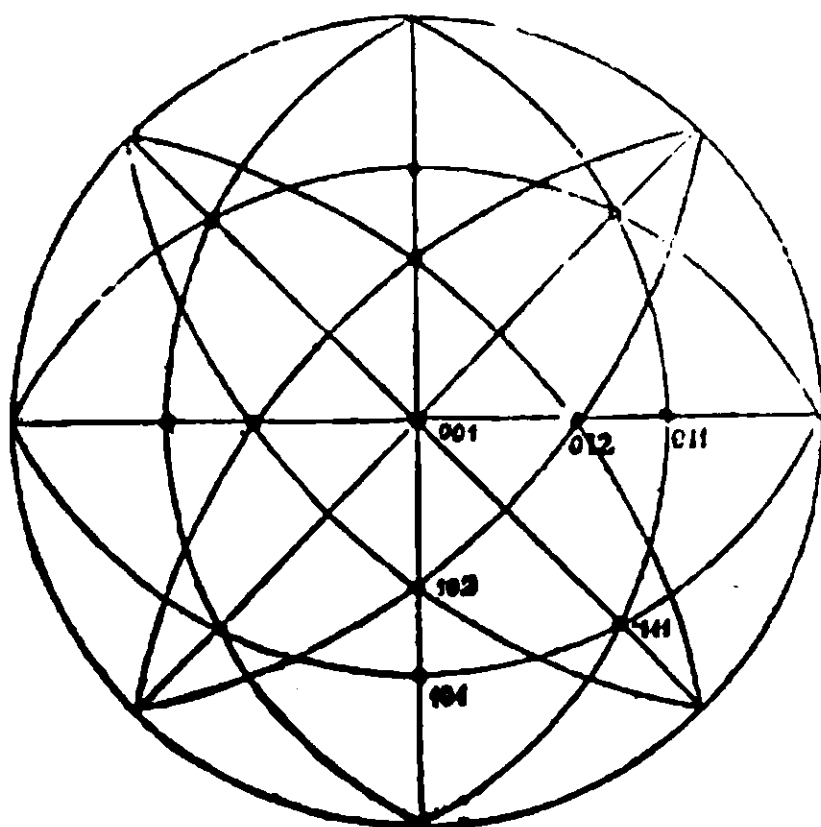
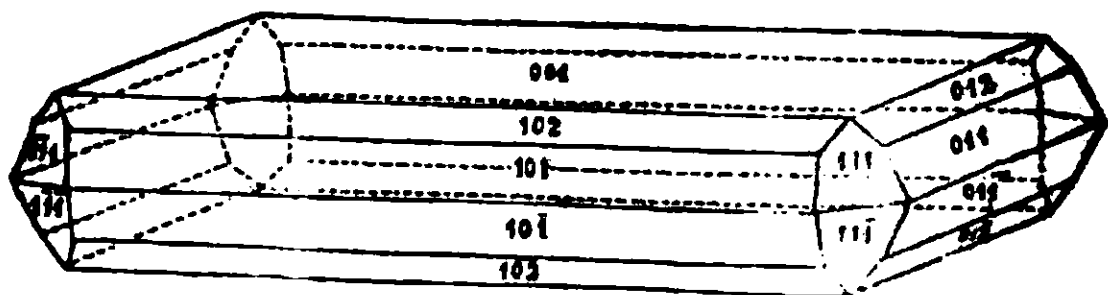
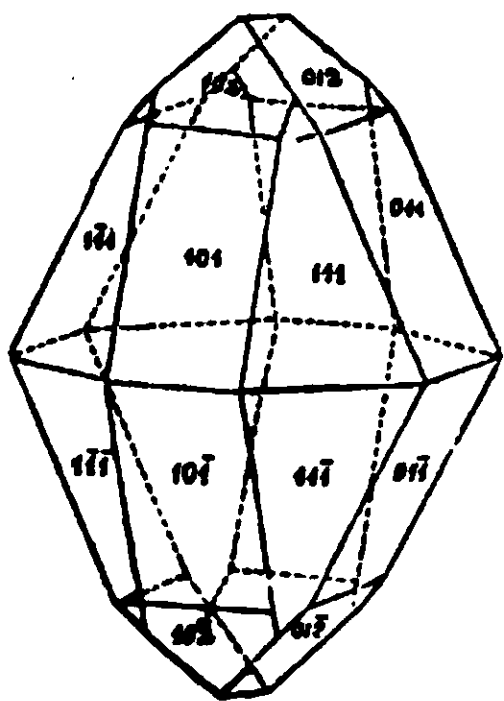
" I cristalli sono trimetrici, ma assumono un aspetto molto differente a seconda del solvente che si è adoperato per ottenerli. Dalle soluzioni alcooliche si ottengono cristalli piramidali, costituiti dalla piramide rettangolare acuta, combinazione dei due domi [011] e [101]: o dall'altra piramide ottusa, combinazione dei due domi [012] e [102]. Alcuni cristalli presentano ambedue le piramidi. In alcuni, alla parte superiore, è più sviluppata una delle due piramidi, che talora manca totalmente alla parte inferiore, dandoci l'effetto di un caso di emimorfismo. In pochi cristalli mi fu dato osservare la piramide fondamentale [111].

" Rapporto d'assi:

$$a : b : c = 0,912725 : 1 : 1,814861$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(101)(10$\bar{1}$)	14	53,°12'	53°,32'	53°,23',50"	*
(101)(011)	10	77 ,23	77 ,35	77 ,28 ,38	*
(101)(012)	4	70 ,20	70 ,52	70 ,26 ,26	70°,33',57"
(011)(01$\bar{1}$)	8	57 ,23	57 ,55	57 ,46 ,21	57 ,42 ,36
(011)(012)	4	18 ,20	18 ,52	18 ,47 ,42	18 ,55 ,14
(111)(101)	3	39 , 8	39 ,20	39 ,10 ,45	39 ,11 ,49
(111)(10$\bar{1}$)	8	62 ,15	62 ,25	62 ,20 ,22	62 ,28 ,28
(111)(012)	3	46 ,35	46 ,50	46 ,47 ,47	46 ,57 ,34

" Sfaldatura secondo la base.

" Il piano degli assi ottici coincide colla base: la bisettrice acuta è parallela all'asse delle *y*. L'angolo degli assi ottici 2H=65° circa. Dispersione appena apprezzabile $r > v$ ".

Devia a sinistra il piano della luce polarizzata, cioè in senso opposto a quello del suo isomero, ed il suo potere rotatorio specifico è:

$$[\alpha]_D = -73,73.$$

Anche l' Iso-iposantonina è il lattone di un acido che appunto abbiamo chiamato *iso-iposantoninico*, e che si prepara nel modo seguente:

Si scioglie l'Iso-iposantonina nell'alcool bollente, si versa il soluto nell'acqua di barite molto calda o bollente, quindi, compiutasi la soluzione dell'Iso iposantonina, si raffredda, si scolora il liquido, se occorre, precipitando coll' anidride carbonica l' eccesso della

barite e filtrando, quindi si aggiunge acido cloridrico diluitissimo. L'acido iso-iposantoninico, a differenza dell' iposantoninico, appena separatosi, si agglutina subito formando una massa plastica semitrasparente che può tirarsi in fili sottilissimi. È instabilissimo ed anche sott' acqua in poche ore diventa opaco e friabile convertendosi nel suo lattone, ossia in Iso-iposantonina.

Col dubbio che fosse l'acido cloridrico usato in eccesso la causa di tale scomposizione, provammo ad usarlo in difetto ed ancho a sostituirlo coll'acido acetico, ma non si ebbe risultato diverso.

Non vi è solvente da cui possa ottenersi cristallizzato, in quanto che subisce la detta scomposizione e dà cristalli di pura Iso-iposantonina. Siccome, a differenza di questa, è solubilissimo a freddo nell' alcool concentrato, e la sua soluzione fredda si altera lentamente, così abbiamo potuto determinarne approssimativamente il potere rotatorio e si è trovato opposto, e quasi dello stesso valore, a quello del suo lattone e perciò opposto pure a quello dell'acido iposantoninico.

La determinazione si fece disciogliendo nell' alcool concentrato e freddo l'acido appena precipitato e lavato come ci fu possibile. Si filtrò il soluto direttamente nel tubo del polarimetro e rapidamente si fecero le osservazioni. Si trovò che la deviazione andava mano mano diminuendo tantochè dopo tre ore si ebbero valori molto minori dei primi come lo mostrano i dati seguenti:

Per gr. 4,2775 di acido sciolto nell'alcool al volume di 100 cm^3., la deviazione media a destra fu di 6^0,925, per cui il potere rotatorio si calcolò:

$$[\alpha]_D = + 71,56.$$

Le letture fatte dopo tre ore portarono alla seguente espressione:

$$[\alpha]_D = + 58,10.$$

Si osservò che il soluto alcoolico esaminato deponeva cristallizzata l'Iso-iposantonina e lasciato a sè, da acidissimo che era alle carte, era diventato neutro e deviava, come l'Iso-iposantonina, il piano della luce polarizzata a sinistra.

La concentrazione fu determinata dalla quantità d'Iso-iposanto-

nina ottenuta svaporando a secco in palloncino tarato il liquido che servì all' analisi, più le lavature del tubo e della boccetta. L' Iso-iposantonina seccata a 100° nel vuoto a peso costante era gr. 3,9671, quantità che corrisponde precisamente a gr. 4,2775 di acido consideratolo eguale di composizione all'acido iposantoninico, non solo per analogia, ma anche per la composizione del suo sale di argento, ottenuto per mezzo di quello baritico, che porta esattamente alla formola $C_{15}H_{20}O_3$.

Gr. 0,3988 di sale seccato nel vuoto dettero colla calcinazione gr. 0,1215 di argento.

Da cui:

	calcolato per $C_{15}H_{19}O_3Ag$	trovato
Ag %	30,42	30,41

L'acido iso-iposantoninico, sia per scomposizione spontanea, sia disidratato con l'anidride acetica, ridette sempre l'Iso-iposantonina identica a quella con cui venne preparato.

Non vi è ragione per assegnare all'Iso-iposantonina una formola di struttura diversa da quella con cui abbiamo rappresentato l'Iposantonina suo isomero.

Trattasi quì probabilmente di un rimarchevole caso di stereoisomeria di due lattoni e dei due corrispondenti ossiacidi.

Non abbiamo però sinora sufficienti dati per discutere il grado di probabilità delle varie ipotesi che possono farsi per spiegare questa isomeria, tenendo conto delle condizioni di trasformazione dell' uno nell' altro lattone, della diversa stabilità dei due ossiacidi e del loro potere rotatorio in senso opposto a quello dei due lattoni, del potere rotatorio rispettivamente opposto dei due ossiacidi stessi e di ciascun ossiacido col corrispondente lattone.

I sali argentici degli acidi ipo- ed iso-iposantoninico si comportarono col joduro di metile come quelli di tutti i γ- e i δ-ossiacidi, i quali, invece degli eteri dei loro acidi, dànno i lattoni di essi.

Nel caso nostro invece dei due lattoni, si ebbe sempre l' Iso-iposantonina; ma ciò si deve alla tendenza che ha l' Iposantonina di mutarsi in questo isomero suo.

Col metodo per mezzo del quale si sogliono pure ottenere gli

eteri, coll'azione cioè dell'acido cloridrico e dell'alcool, gli acidi ipo- ed iso-iposantoninico non dànno gli eteri corrispondenti, ma quelli di due acidi isomeri ai loro lattoni come descriveremo nel capitolo seguente.

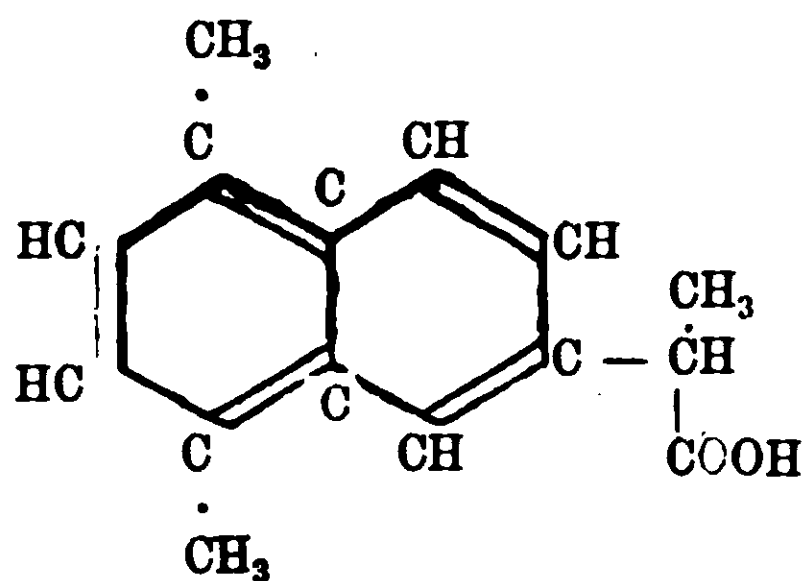
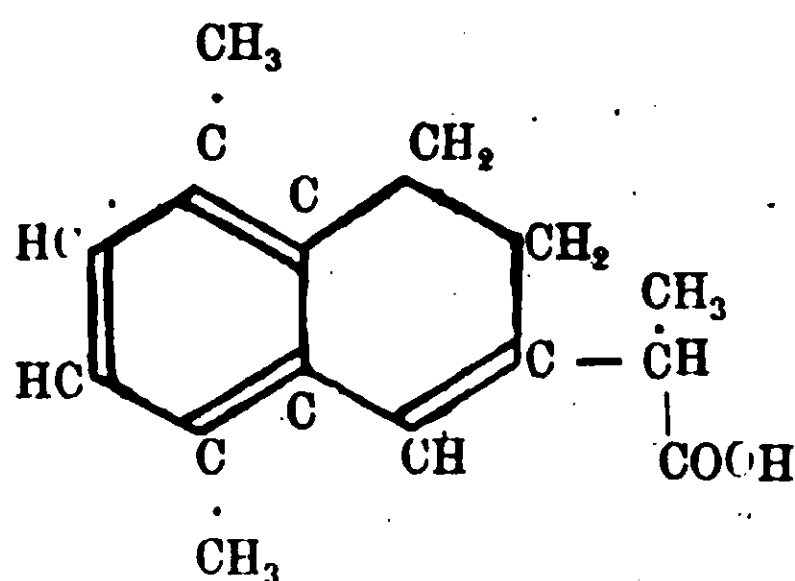
Acidi biidro-santinico e biidro-isosantinico.

Abbiamo dato questi nomi ai due acidi isomeri che ora descriveremo, perchè abbiamo chiamato *santinico* ed *iso-santinico* due altri acidi che da essi derivano per eliminazione di due atomi di idrogeno; e ciò affine di distinguerli dai santoninici e dai santonici.

Essendo le formole di struttura, a cui il loro studio ci ha condotti, le seguenti:

CH_3 · C, CH, C, HC, CH, HC, C, CH_3 · CH · COOH, C, CH, C · CH_3

Acido santinico

CH_3 · C, CH_2, C, HC, CH_2, HC, C, CH_3 · CH · COOH, C, CH, C · CH_3

Acido biidro-santinico

gli acidi santinici dovrebbero denominarsi dimetil-naftil-propionici e i biidro-santinici: biidro-dimetil-naftil-propionici.

Descriveremo per ora questi due ultimi, come quelli che primi si ottengono per azione degli acidi jodidrico e cloridrico sui due lattoni, e più propriamente sull'Iso-iposantonina in cui l'Iposantonina in quelle condizioni si trasforma.

Impiegando l'acido jodidrico, si trovò che per ottenere i due acidi le migliori condizioni sono le seguenti:

Parti eguali di sostanza e di fosforo rosso macinate insieme ed acido jodidrico non fumante, in quantità 20 volte quella della sostanza, si mescolano e si scaldano a bagnomaria per due ore, o due e mezzo al più. Poi si raffredda, si aggiunge acido solforoso fino alla scomparsa del jodio libero, e la parte solida, che è costituita dal prodotto della reazione fuso col fosforo rimasto, si fa

digerire in soluzione di carbonato sodico; questo discioglie il nuovo prodotto facilissimamente, anche a freddo, con sviluppo di anidride carbonica lasciando il fosforo in polvere che non cede più nulla neppure al carbonato sodico bollente. La soluzione sodica, che è scolorata, o appena tinta il paglierino, coll' acido cloridrico dà luogo ad un precipitato viscoso, ma che ben presto diventa friabile e da cui colla cristallizzazione frazionata, come più sotto descriveremo, si ottengono separati i due acidi di cui, uno fonde a 120-121° e l'altro a 96-97°.

Prevale però sempre e di gran lunga il primo.

L'acido jodidrico del peso specifico di 1,74 trasforma i due lattoni in una materia vischiosa che non diviene mai friabile, che non cristallizza da nessun solvente e che non ci fu possibile definire. Lo stesso acido, diluito colla metà di acqua, per quanto si faccia bollire a fuoco diretto, non determina affatto la formazione dei due acidi e si limita, nel caso che si sia impiegata l' Iposantonina, a trasformarla nell' isomero; quello della concentrazione adattata al nostro scopo si prepara aggiungendo una parte di acqua a tre parti di acido del peso specifico di 1,74. Si può usare tale quale l'acido jodidrico che distilla a 127°.

Quanto all'uso dell'acido cloridrico, diremo subito che quest' acido in soluzione acquosa, anche concentratissima e bollente, non determina quasi affatto la detta reazione, tantochè da tre grammi di Iso-iposantonina bollita per un giorno intero con soluzione di acido cloridrico, in cui si faceva gorgogliare acido gassoso, non si riuscì ad avere che una piccolissima quantità dell' acido che fonde a 120° e tutto il resto era sostanza inalterata.

L' Iposantonina, trasformandosi in queste condizioni in Iso-iposantonina, dette identico risultato.

Non così succede quando l' acido cloridrico sia in soluzione alcoolica, nel qual caso la conversione dei due lattoni negli eteri dei due acidi è rapidissima e quasi quantitativa.

Noi, con grande profitto, ce ne servimmo operando così:

Venti grammi d' Ipo- o d' Iso-iposantonina si affondevano in mezzo litro di alcool a 90 centesimali e in questo si dirigeva una rapida corrente di acido cloridrico gassoso e secco fino a rifiuto.

Il soluto alcoolico dell' acido, aiutato dal calore sviluppatosi, discioglieva tutto il lattone formando un liquido affatto limpido e scolorato.

Tale liquido si distillava a pressione ridotta e così se ne otteneva, come residuo, un olio giallognolo che era la miscela degli eteri dei due acidi formatisi.

Quest'olio, per liberarlo dall'acido cloridrico acquoso che sempre l'accompagna, si sbatteva con soluzione di carbonato sodico, si riprendeva con etere, e, riottenutolo per distillazione di questo, si saponificava facendolo bollire per varie ore con barite alcoolica.

Siccome il prodotto della saponificazione riusciva sempre più o meno giallo, così si versava in tanta acqua quant'era necessaria a sciogliere i sali baritici (ne occorrevano circa 10 volumi) e si sottoponeva alla corrente di anidride carbonica che, al solito, faceva deporre col carbonato baritico la più gran parte delle materie coloranti.

In questo caso però non conveniva spingere l'azione dell'anidride carbonica oltre l'eliminazione della barite eccedente perchè i sali baritici dei due acidi in parola venivano in buona parte scomposti.

Dopo si filtrava ed al liquido filtrato, a cui si univano anche le lavature del precipitato, si aggiungeva acido cloridrico diluito fino a reazione acida. Si separava così la miscela degli acidi in forma di precipitato che, attesa la molta diluizione del liquido, si deponeva come polvere bianca cristallina.

Tale precipitato, raccolto, lavato ed asciugato, si sottoponeva alla cristallizzazione frazionata.

Per la separazione dei due acidi con questo mezzo, il solvente migliore riscontrato è l'alcool a 90°. Dalle soluzioni alcooliche e calde assai concentrate si depone, per il primo, l'acido biidrosantinico e dal liquido poi, svaporato alla metà circa del suo volume e diluito con qualche poco di acqua calda, si separa l'acido biidro-iso-santinico in forma, per lo più, di croste compatte formate da minutissimi cristalli.

Ambidue, ricristallizzati due o tre volte nell'alcool, raggiungono una bianchezza assoluta ed un punto di fusione costante: il primo, cioè l'acido biidro-santinico, a 120-121°, e il secondo, l'acido biidro-iso-santinico, a 96-97°.

Quest'ultimo processo si preferì a quello dell'acido jodidrico per

la maggiore quantità di acido biidro-isosantinico che se ne ricavava.

Da grammi 60 d' Iposantonina, divisa in tre preparazioni, che furono condotte colle norme descritte, eseguendo accurate cristallizzazioni frazionate sulle porzioni di cristalli che si isolavano nella prima cristallizzazione frazionata degli acidi greggi, si arrivarono ad ottenere gr. 24 di acido biidro-santinico col punto di fusione 120-121° e gr. 24 di acido biidro-iso-santinico col punto di fusione 96-97°.

Poi da grammi 40 d' Iso-iposantonina, divisa in due preparazioni, gr. 19 del primo acido e gr. 17 del secondo in istato di eguale purezza.

La presenza di materie gialle appiccaticce accumulatesi negli ultimi liquidi, non ci permise ulteriori frazionamenti.

Questi due acidi sono isomeri fra loro e isomeri pure coi lattoni da cui derivano, come viene dimostrato dalle analisi fatte sugli acidi stessi, sia allo stato libero, sia allo stato di sali di argento, le quali tutte conducono esattamente alla formola $C_{15}H_{18}O_2$.

Difatti le analisi eseguite sugli acidi allo stato libero hanno dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2419 di acido biidro-santinico seccato a 100° sino a peso costante diedero gr. 0,6935 di CO_2 e gr. 0,1741 di H_2O.

II. gr. 0,2942 di acido biidro-iso-santinico seccato nel vuoto a poso costante diedero gr. 0,8423 di CO_2 e gr. 0,2093 di H_2O.

Dai quali dati, deducendo la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata per la formola $C_{15}H_{18}O_2$, si ha:

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C_{15}	78,26	78,18	78,08
H_{18}	7,82	7,99	7,90
O_2	13,92		
	100,00		

A
I. gr. 0,2379 del sale argentico dell'acido biidro-santinico seccato a 100° diedero colla calcinazione gr. 0,0762 di argento.
II. gr. 0,3193 dello stesso sale diedero con la combustione gr. 0,6245 di CO_2 e gr. 0,1488 di H_2O.

B
I. gr. 0,2559 del sale argentico dell'acido biidro-iso-santinico seccato a 100° diedero colla calcinazione gr. 0,0820 di argento.
II. gr. 3276 dello stesso sale diedero con la combustione gr. 0,6403 di CO_2 e gr. 0,1520 di acqua.

Dai quali dati, deducendo la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata per la formola $C_{15}H_{17}O_2Ag$, si ha:

	calcolato	trovato	
		A	B
C_{15}	53,42	53,34	53,30
H_{17}	5,05	5,17	5,15
Ag	32,04	32,03	32,04
O_2	9,49		
	100,00		

L'acido biidro-santinico è otticamente attivo e devia a destra il piano della luce polarizzata.

I. Per gr. 2,6180 di acido sciolto nell'alcool al vol. di 100 cm³., impiegando un tubo lungo 220 mm., la deviazione a destra fu di 3°,575 e il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 62,07.$$

II. Per gr. 2,8460 di acido sciolto nell'alcool al vol. di 100 cm³., la deviazione a destra, impiegando lo stesso tubo, fu di 3°,80 e il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 60,69.$$

Le determinazioni furono fatte sui prodotti di due preparazioni diverse.

L' acido biidro-iso-santinico è inattivo. L' acido biidro-santinico si trasforma nel suo isomero per un' azione ulteriore degli idracidi stessi. Questo fatto l' avevamo dedotto dalla quantità molto minore che se ne ricavava protraendo semplicemente il riscaldamento quando si usava l' acido jodidrico, o quando, nelle preparazioni fatte coll'acido cloridrico ed alcool, si insisteva colla corrente dell' acido mantenendo caldo il liquido. Tuttavia si trattò una porzione di acido biidro-santinico (p. fus. 120-121^0) coll'acido jodidrieo ed una coll'acido cloridrico ed alcool, nei modi descritti per i due lattoni ; nei prodotti ottenuti si rinvenne l' acido biidro-iso-santinico (p. fus. 96-97^0) inattivo alla luce polarizzata, misto però a materia resinosa, in cui quest'ultimo, alla sua volta, si muta.

L'acido biidro-santinico è molto solubile, anche a freddo, nell' alcool, nell' etere, nel cloroformio, nel benzolo e nell' etere acetico.

L' acido suo isomero presenta in questi solventi una solubilità ancora maggiore. Nella ligroina ambedue sono poco solubili a freddo, un poco più a caldo; però anche in questo liquido l' acido biidro-iso-santinico è più solubile dell' altro. Neil' acqua, tanto a freddo, quanto a caldo, sono entrambi insolubili.

Dall'acido biidro-iso-santinico non si poterono avere dei cristalli misurabili.

Azione del bromo sugli acidi biidro-santinico e biidro-iso-santinico.

Si sciolsero grammi 2 di acido biidro-santinico in 40 cm^3. di cloruro di carbonio e grammi 1,5 di bromo puro e secco in altri 40 cm^3. di cloruro di carbonio. I due soluti, dopo averli ben raffreddati, si mischiarono versando a poco per volta e raffreddando sempre, quello del bromo in quello dell' acido. Acido e bromo èrano in quantità equimolecolari con leggerissimo eccesso del secondo.

Sembrava che il bromo fosse stato assorbito tutto perchè il soluto dell' acido si era colorato io giallognolo colle ultime gocce di quello del bromo; quando cominciarono a svolgersi densi fumi di acido bromidrico. Si depose frattanto un corpo bianco cristallizzato. Allora , questo si raocolse subito su filtro aspirando colla

pompa, e il liquido separato si svaporò nel vuoto a b. m., e se ne ebbe un residuo bianco.

Queste due frazioni del nuovo prodotto si sciolsero separatamente nell'etere e se ne abbandonarono i soluti allo svaporamento spontaneo.

Ciascuno dette cristalli lucenti, diafani e scolorati, di due grandezze diverse e che, secondo quello che ci riferì il prof. Bucca, erano pure di due forme distinte: esagonali i più piccoli e monoclini i più grandi.

Quelli esagonali si decomponevano con sviluppo di gas a 150-151^0 e gli altri a 145-146^0.

Se ne determinò separatamente il bromo e si trovò che erano prodotti isomeri monosostituiti dell' acido da cui provenivano, in quanto che corrispondevano alla formola $C_{15}H_{17}BrO_2$.

Difatti:

I. gr. 0,2770 di cristalli esagonali bruciati col metodo di Carius, diedero gr. 0,1613 di AgBr.

II. gr. 0,3157 di cristalli monoclini bruciati con lo stesso metodo, diedero gr. 0,1839 di AgBr.

Da cui per 100 si ha:

	calcolato per $C_{15}H_{17}BrO_2$	trovato	
		I.	II.
Br	25,88	24,77	24,78

L' azione del bromo si tentò pure sull' acido biidro-iso-santinico con procedimento eguale a quello descritto per l' acido biidro-santinico, ma anche con questo, all' apparente assorbimento del bromo, seguiva uno sviluppo non meno copioso d'acido bromidrico.

Il prodotto della reazione si trattò come quello avuto dall'acido biidro-santinico, ma si ebbero dei cristalli aciculari setacei, i quali non permettono, per ora, di decidere se anche in questo caso si sieno formati o no due isomeri.

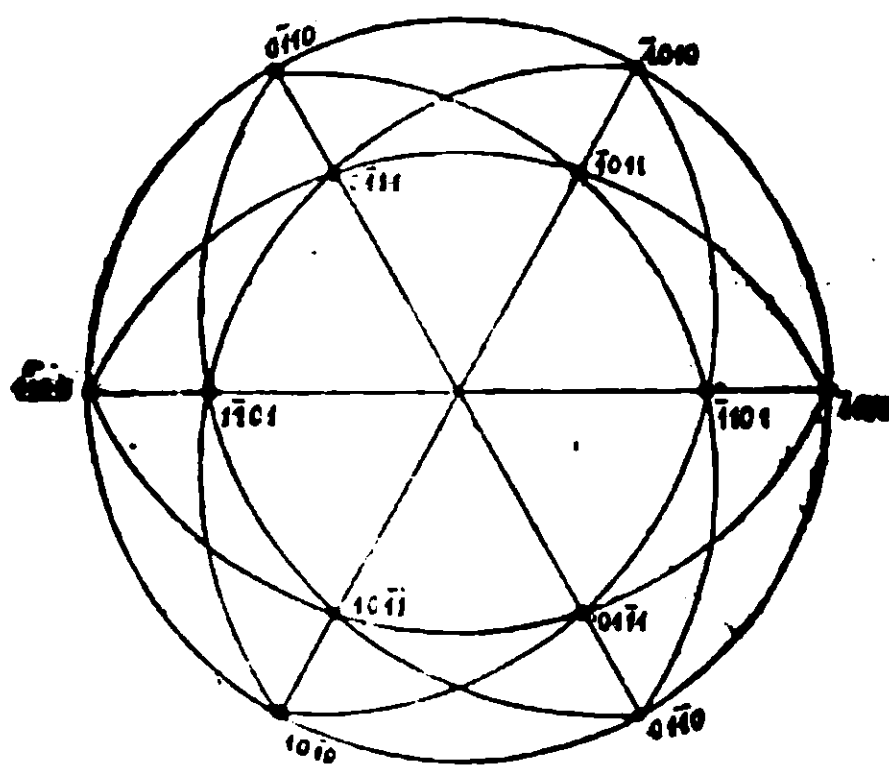
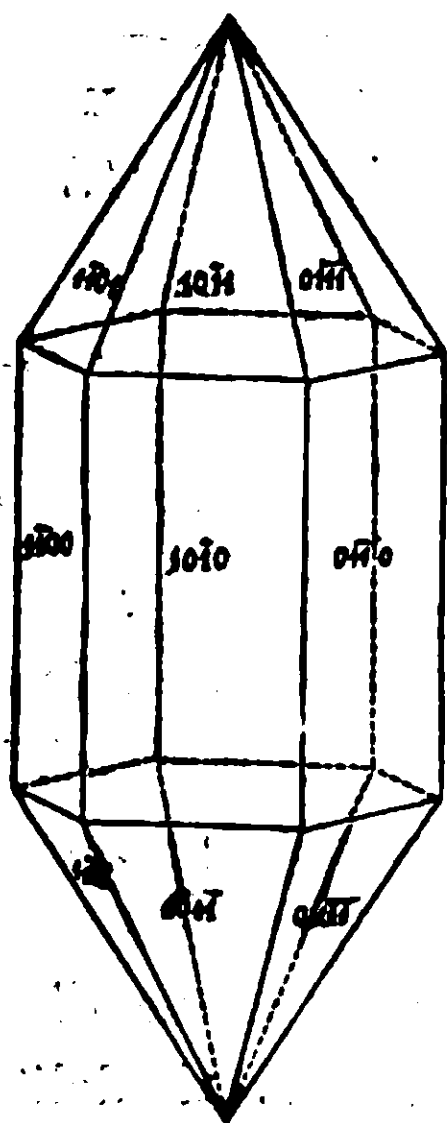
Ecco quanto ci ha comunicato il prof. Bucca intorno alle forme cristalline dei due sopradescritti monobromoderivati dell' acido biidro-santinico.

Monobromoderivato esagonale.

" Sistema esagonale :

$$a : c = 1 : 2,22235$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
$(10\bar{1}1)(01\bar{1}0)$	7	61°,58'	62°,23'	62°,14'	*
$(10\bar{1}1)(01\bar{1}1)$	5	55 ,42	55 ,48	55 ,43	55°,32',00"
$(10\bar{1}1)(10\bar{1}0)$	5	20 ,45	21 ,32	20 ,59	21 ,17 ,30

I cristalli sono piccolissimi, e per lo più la piramide esagonale vi domina. Non ostante la difficoltà di potere ottenere una buona sezione perpendicolare all' asse principale di simmetria, fu però possibile constatare trattarsi di cristalli ad un solo asse ottico, confermando così la determinazione cristallografica.

Monobromoderivato monoclino.

Sistema monoclino :

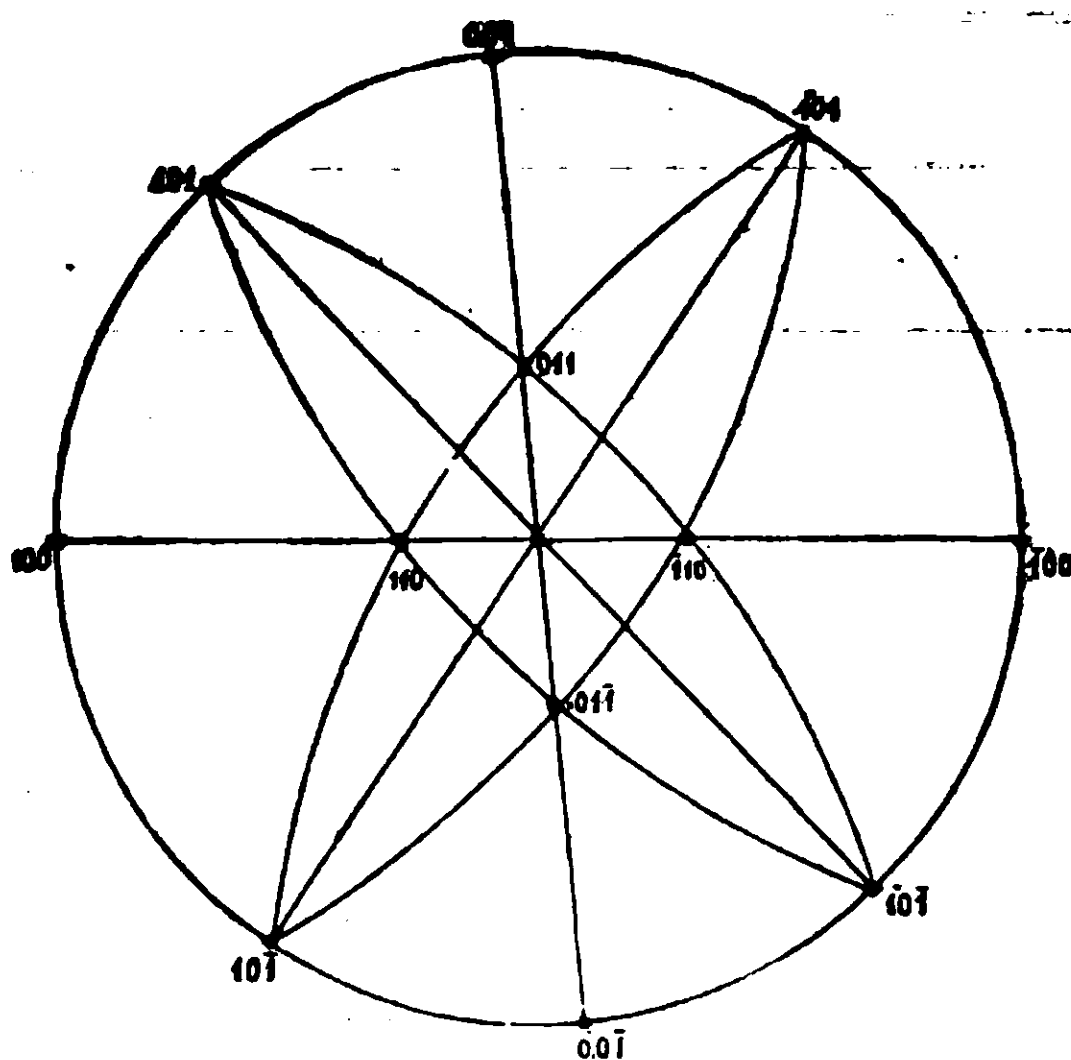
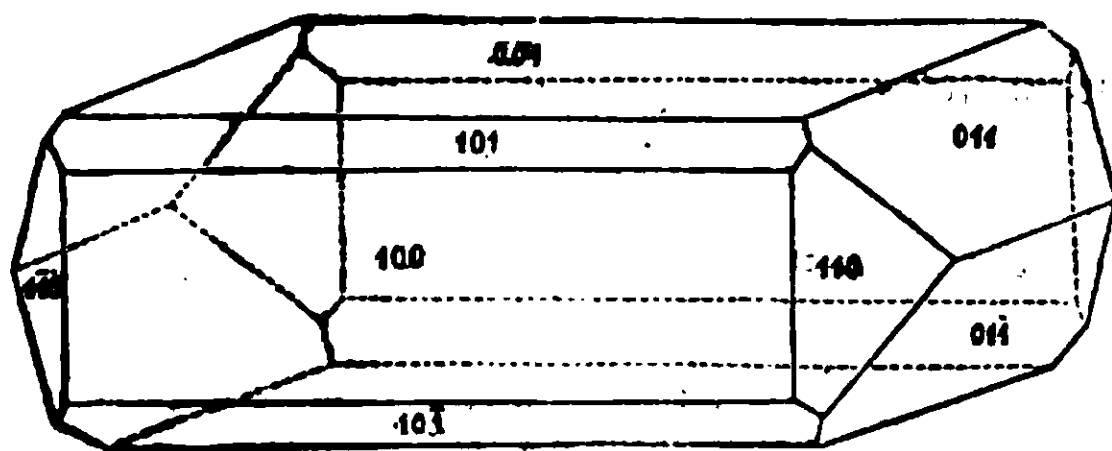
$$a : b : c = 1,798754 : 1 : 1,548727$$

$$\beta = 85^0,39',7''$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(100)(110)	6	60°,47′	60°,55′	60°,51′,30″	*
(100)(101)	8	46 ,44	46 ,51	46 ,47 ,10	*
(101)(001)	8	38 ,85	39 , 2	38 ,51 ,57	*
(001)(011)	5	56 ,55	57 , 8	57 , 3 ,22	57°, 4′,28″
(101)(011)	5	64 ,50	64, 59	64 ,57 ,00	64 ,57 ,45
($\bar{1}$01)(011)	4	66 ,18	66, 22	66 ,20 ,10	66 ,24 , 7
($\bar{1}$01)($\bar{1}$10)	4	72 ,19	72 ,38	72 ,25 ,30	72 ,27 ,54
(011)(110)	6	40 ,56	41 , 6	41 , 5 ,26	41 , 7 ,59
(001)($\bar{1}$01)	8	42 ,32	42 ,44	42 ,35 ,12	42 ,34 ,00
(101)(110)	4	70 ,32	70 ,41	70 ,36 ,00	70 ,31 ,20

I cristalli sono prismatici, allungandosi secondo l'ortodiagonale: generalmente appiattiti un po' secondo il pinacoide [001]. Il pinacoide [101] spesso manca; invece quello [$\bar{1}$01] non manca mai.

Il materiale si presta poco alle osservazioni ottiche , ad ogni modo potei accertarmi che il piano degli assi ottici è parallelo

al piano di simmetria, e che la bisettrice acuta esce dalla faccia di base, ma molto inclinata su di essa ".

Crediamo opportuno di fare ora quelle considerazioni intorno alla struttura degli acidi biidro-santinici, le quali possono dedursi dai fatti sinora esposti.

Questi acidi, che, per quanto abbiamo già detto, si devono riguardare come derivanti dall' Iso-iposantonina, possono considerarsi provenire dall' ossiacido corrispondente a questa per eliminazione di una molecola di acqua formata dall' ossidrile alcoolico e da un atomo d' idrogeno sottratto ad un atomo di carbonio vicino.

In questa sottrazione si deve stabilire un doppio legame. Ora, se l'ossidrile alcoolico dell'ossiacido fosse nella catena laterale, il doppio legame avrebbe dovuto possedere tutti i caratteri del doppio legame etilenico, e perciò gli acidi avrebbero dovuto sommare due atomi di bromo: la qual cosa, come abbiamo sopra detto, non avviene.

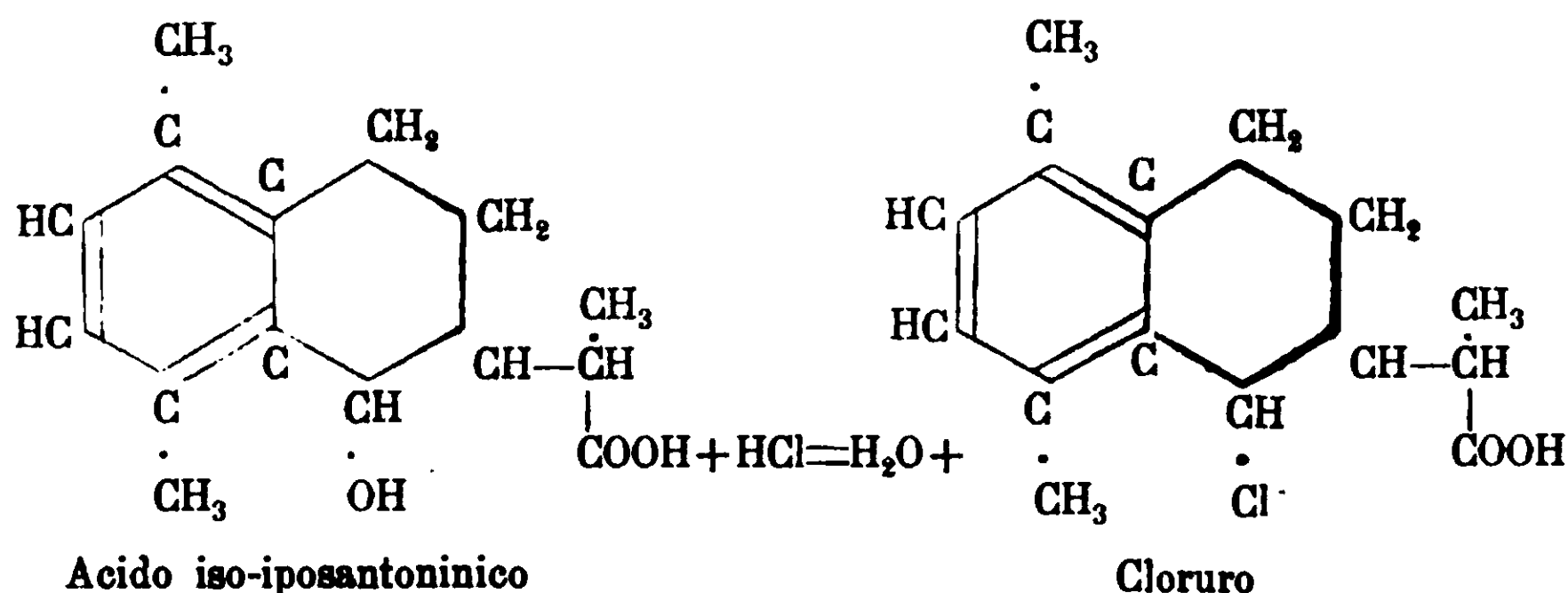
Il doppio legame si è dunque dovuto formare in uno degli anelli benzolici della idro-naftalina. Perciò noi abbiamo ammesso che l' ossidrile alcoolico si trovi nel nucleo naftalico, unito all' atomo di carbonio adiacente a quello con cui è legata la catena laterale.

In appoggio a ciò si aggiunga che ove l' ossidrile dell' acido, il cui lattone è l' Iso-iposantonina, fosse stato nella catena laterale, l' acido jodidrico avrebbe aggiunto due atomi d' idrogeno e fatta satura la catena.

La tendenza dei prodotti ciclici idrogenati a consolidarsi eliminandosi idrogeno, o ciò che ne fa le veci, spiega come l'ossidrile dell' ossiacido, benchè nella posizione γ, si elimini allo stato di acqua per formare il doppio legame benzolico.

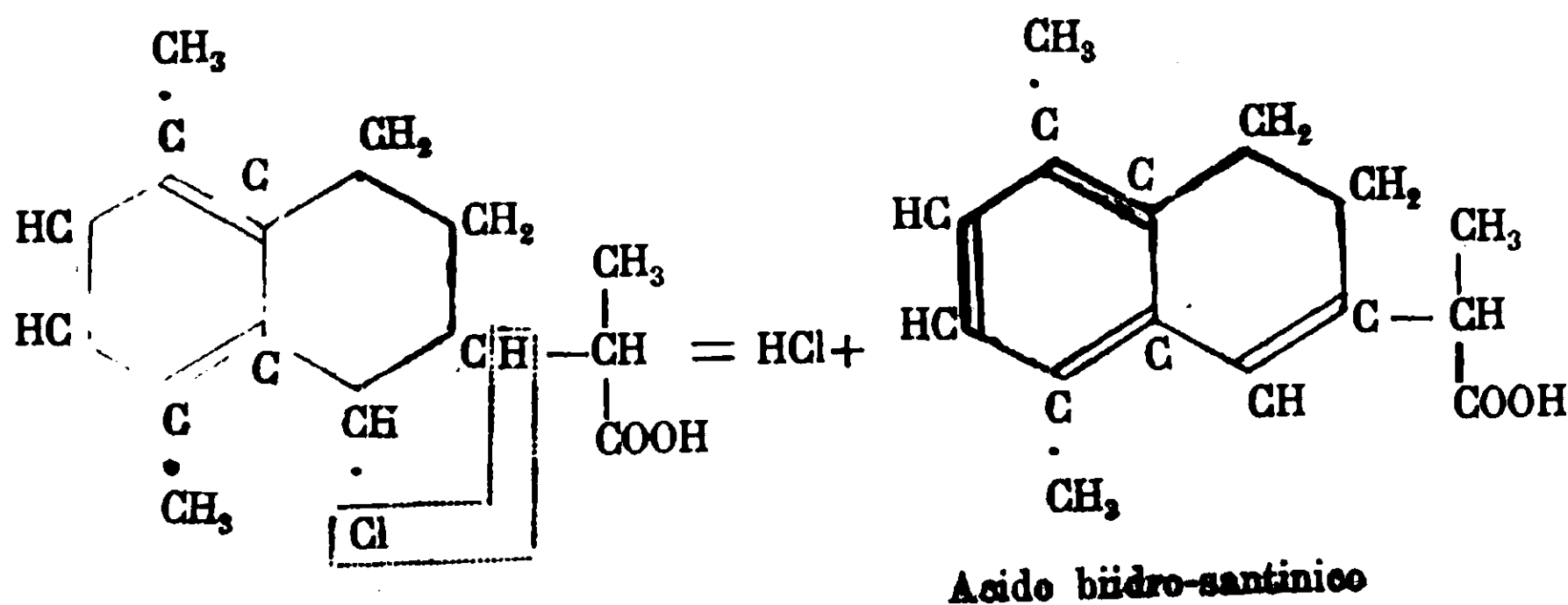
Data la formola dell'acido iso-iposantoninico, è chiaro che l'ossidrile che dà luogo al legame lattonico non sia fenico come nell'acido cumarico e melilotico, ma alcoolico secondario e perciò l' azione dell' acido cloridrico dovrebbe dar luogo alla sostituzione del cloro all'ossidrile per formare un cloruro alcoolico come rilevasi dalla seguente equazione :

CH_3 · C · HC · HC · C · CH_3 · C · C · CH_2 · CH_2 · CH · OH · CH—CH(CH_3)
COOH + HCl = H_2O +
CH_3 · C · HC · HC · C · CH_3 · C · C · CH_2 · CH_2 · CH · Cl · CH—CH(CH_3) · COOH

Acido iso-iposantoninico — Cloruro

il quale cloruro, appena formato, elimina acido cloridrico (tendenza

questa inerente all'anello idrobenzolico o idronaftalico) e dà luogo all'acido biidro-santinico, cioè :

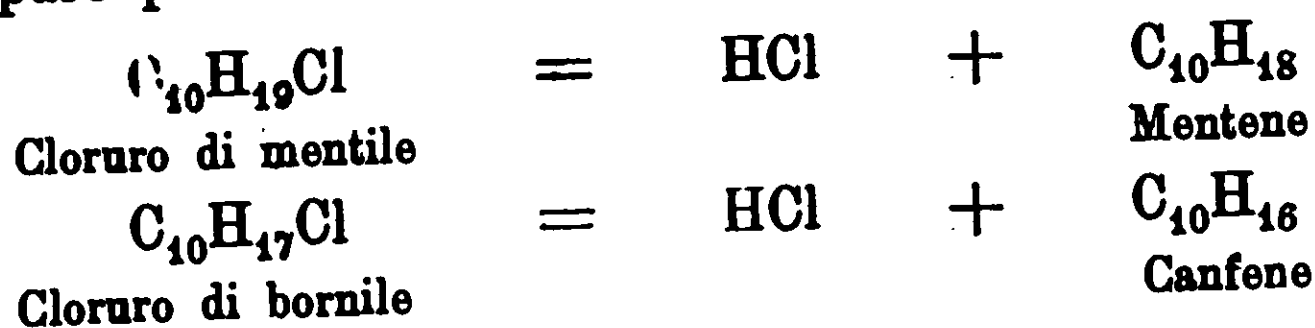
$= HCl +$

Acido biidro-santinico

Questa reazione può ravvicinarsi appunto a quella che avviene coi cloruri di mentile e di bornile ottenuti dal mentolo e dal borneolo, pure per azione dell'acido cloridrico; cioè :

$C_{10}H_{19}Cl = HCl + C_{10}H_{18}$

Cloruro di mentile — Mentene

$C_{10}H_{17}Cl = HCl + C_{10}H_{16}$

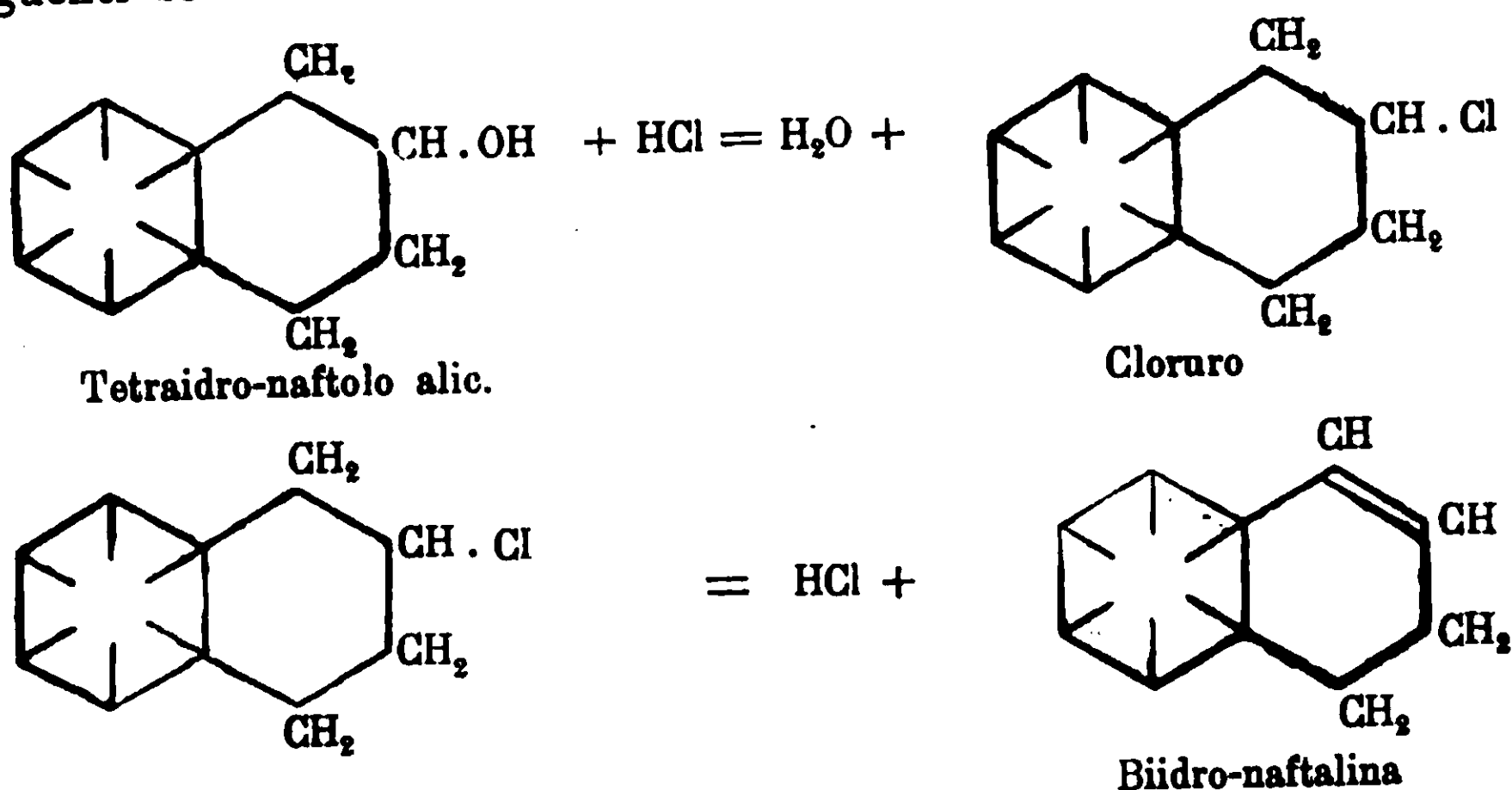
Cloruro di bornile — Canfene

La tendenza a questa decomposizione poi è molto più spiccata nel tetra-idro-naftolo aliciclico (1) allo stato di cloruro non solo, ma anche a quello di joduro; anzi la instabilita del cloruro è tale da presentare grande difficoltà per la sua separazione.

L' azione dell' acido cloridrico e la susseguente trasformazione possono, secondo Bamberger, rappresentarsi analogamente coi seguenti schemi :

$+ HCl = H_2O +$

Tetraidro-naftolo alic. — Cloruro

$= HCl +$

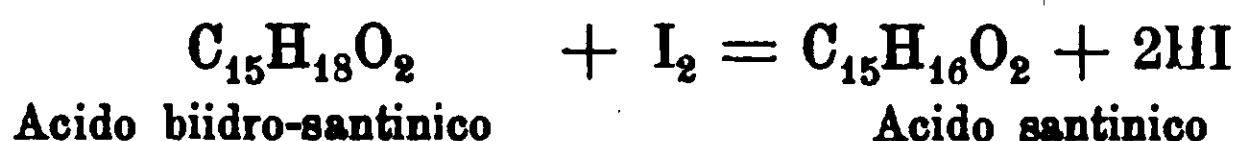
Biidro-naftalina

(1) E. Bamberger e W. Lodter. Ber. XXIII, 210.

Azione del jodio sull'acido biidro-santinico.

Acido santinico attivo.

Per provare che coll'azione degli acidi cloridrico o jodidrico sui due isomeri Ipo- ed Iso-iposantonina si era passati dal tipo di un tetra-idro- a quello di un biidro-composto, ci servimmo del jodio, il quale eliminò, in forma di acido jodidrico, l'idrogeno aggiunto al nucleo naftalico e ci condusse ad un composto disidrogenato, cioè all'acido dimetil-naftil-propionico, che abbiamo proposto chiamare acido *santinico.*

La reazione viene espressa dalla seguente equazione:

$$\underset{\text{Acido biidro-santinico}}{C_{15}H_{18}O_2} + I_2 = \underset{\text{Acido santinico}}{C_{15}H_{16}O_2} + 2HI$$

A tal uopo si sciolsero grammi 5 di acido biidro-santinico attivo in 100 cm^3. di acido acetico glaciale, si aggiunsero gr. 6 di jodio (corrispondenti a piccolo eccesso sulla quantità necessaria per eliminare due atomi di idrogeno) e si riscaldò all' ebollizione in apparecchio a ricadere.

Subito si avvertì lo sviluppo di acido jodidrico, il quale terminò dopo circa otto ore. A quel punto si sospese il riscaldamento, si decolorò il liquido con soluzione di anidride solforosa, si diluì con circa 200 cm^3. di acqua e si lasciò raffreddare. Si separò una sostanza giallognola cristallina che venne raccolta, lavata con acqua e disciolta a freddo in carbonato sodico. La soluzione alcalina venne agitata due o tre volte con etere per eliminare quel po' di resina che l'accompagnava e poi acidificata con acido cloridrico. Il precipitato, quasi scolorato, raccolto su filtro è lavato, venne cristallizzato più volte nell'alcool diluito.

La sostanza, così ottenuta, fondeva a 125-126^0, ma le analisi che se ne fecero, non condussero ad una formola possibile. Allora si trattò con acqua di barite, si eliminò l' eccesso di questa con anidride carbonica, si concentrò la soluzione a b. m. e si lasciò cristallizzare. Si ebbe così un sale di bario in aghi bianchi lucenti, di cui, evaporando successivamente le acque madri, si raccolsero tre frazioni. Dalla prima frazione di cristalli soltanto, ridisciolta

nell'acqua e precipitata con acido cloridrico, si ebbe l'acido puro, il quale, cristallizzato nell'alcool diluito, presentò un punto di fusione costante a 132-132°,5 e che all' analisi diede numeri che concordavano con quelli calcolati per la formola $C_{15}H_{16}O_2$.

Infatti :

gr. 0,2773 di sostanza, seccata a 100° fino a peso costante, diedero gr. 0,8009 di CO_2 e gr. 0,1771 di H_2O.

da cui si ha :

	calcolato	trovato
C_{15}	78,90	78,76
H_{16}	7,01	7,09
O_2	14,09	
	100,00	

L'acido santinico è una sostanza bianca di lucentezza setacea, insolubile nell' acqua a freddo ed a caldo, solubilissima a freddo nell' etere, alcool, benzolo, cloroformio ed acido acetico glaciale. Nell' alcool e nell' acido acetico diluiti, a freddo è poco solubile, molto a caldo e da essi cristallizza in aghi più o meno lunghi con abito molto simile a quello della sostanza madre bi-idrogenata.

È solubilissimo a freddo negli idrati e carbonati alcalini ; ma, essendo di un'acidità poco energica, l'anidride carbonica lo precipita parzialmente. Ciò non ostante la soluzione alcoolica diluita arrossa fortemente le carte azzurre di tornasole.

L'acido santinico, scaldato al disopra del suo punto di fusione e in corrente di anidride carbonica, sublima in aghetti lucenti, senza alterarsi.

Una soluzione neutra diluita del sale ammonico diede le seguenti reazioni :

Cloruro di bario . . . „ „ calcio . . . „ „ stronzio .	precipitato bianco solubile a caldo—col raffreddamento della soluzione si depone in cristalli aciculari.
Solfato di magnesio . „ „ zinco . . . „ „ cadmio . .	precipitato bianco voluminoso solubile a caldo.

Acetato di piombo. .	precipitato bianco solubile a caldo.
Cloruro mercurico . .	
Solfato di manganese	

Acido santinico dall'Iposantonina.

L'acido santinico si ottenne anche direttamente dall'Iposantonina con lo stesso processo col quale si preparò partendo dall' acido biidro-santinico. La reazione si compiva bene disciogliendo l' Iposantonina tanto nell' acido acetico glaciale, quanto nel benzolo, e facendovi agire una quantità di iodio corrispondente al doppio circa del peso che se ne impiegava.

La reazione colla quale per mezzo del jodio dal composto tetraidrogenato si ha direttamente il composto disidrogenato, si può supporre che avvenga così, cioè: che dapprima il jodio stacchi dalla molecola dell' Iposantonina quei due atomi di idrogeno aggiunto al nucleo naftalico che si conservano anche nell' acido biidro-santinico, e che poscia l' acido jodidrico, per tal modo formatosi, vada a disciogliere il gruppo lattonico della molecola stessa.

L' acido santinico ottenuto con questo procedimento era simile a quello proveniente dall' acido biidro-santinico; fondeva a 132° ed all'analisi diede i seguenti risultuti corrispondenti alla formola $C_{15}H_{16}O_2$:

gr. 0,2559 di sostanza diedero gr. 0,7394 di CO_2 e gr. 0,1662 di H_2O, da cui per il percentuale si ha:

	calcolato	trovato
C_{15}	78,90	78,80
H_{16}	7,01	7,21
O_2	24,09	
	100,00	

Anche l'Iso-iposantonina, egualmente trattata, dà l'acido santinico, ma però inquinato di sostanze che rendono difficile la sua depurazione.

Il sale di argento si ebbe da quello di bario per doppia de-

composizione, sotto forma di precipitato bianco amorfo, poco alterabile alla luce. Ben lavato e seccato a 100^0, diede all' analisi i numeri che corrisposero alla formola $C_{15}H_{15}AgO_2$.

Difatti:

I. gr. 0,1657 di sale diedero gr. 0,3270 di CO_2 e gr. 0,0673 di H_2O

II. „ 0,2816 di sale diedero gr. 0,0908 di argento.

III. „ 0,1963 „ „ „ 0,0632 „

Da cui per il percentuale si ha:

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
C_{15}	53,73	53,82	—	—
H_{15}	4,47	4,51	—	—
Ag	32,23	—	32,24	32,24
O_2	9,57			
	100,00			

L' acido santinico, proveniente dall' acido biidro-santinico, o dall'Iposantonina, è attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro.

Con quello ottenuto dal biidro-composto, per gr. 1,9856 di sostanza, sciolti nell'alcool assoluto al volume di 100 cm^3.. si ebbe, con un tubo lungo mm. 220, una deviazione a destra di 2^0,70 (t = 17^0), da cui per la riga gialla del sodio, si calcolò il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 61,88 \quad .$$

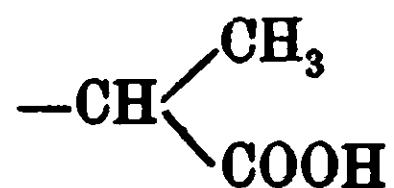
Con quello ottenuto dall' Iposantonina per gr. 3,2832 si ebbe, con lo stesso apparecchio, una deviazione a destra di 4^0,65 (t = 16^0), da cui:

$$[\alpha]_D = + 64,37 \quad .$$

Cosicchè anche l'acido santinico trovasi fra quei composti che, per la teoria di van't Hoff e Le Bel, contengono per lo meno un atomo di carbonio asimmetrico.

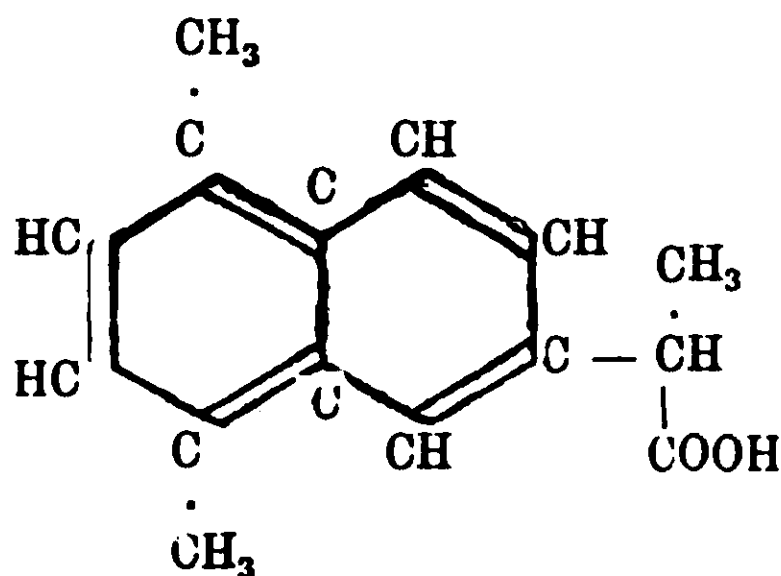
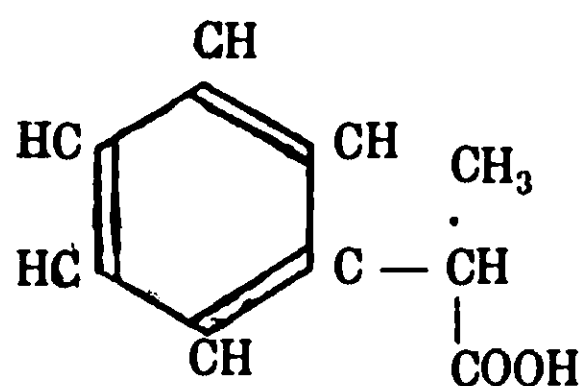
La sua struttura, essendo composto disidrogenato, non può comportarne che uno e soltanto nella catena laterale; e da ciò ne

consegue che questa catena sia molto probabilmente costituita dal gruppo:

$$-CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

e che l' acido santinico stesso non sia da considerarsi come un derivato β-, ma α-propionico, analogo cioè all'acido idro-atropico.

CH₃ · C, CH, C, HC, CH, HC, C, CH, C · CH₃ — C — CH(CH₃)COOH

Acido santinico

CH, HC, CH, HC, CH, C — CH(CH₃)COOH

Acido idro-atropico

Azione del jodio sull'acido biidro-iso santinico.

Acido iso-santinico inattivo.

L'acido biidro-iso-santinico, anch'esso trattato in soluzione acetica con la quantità calcolata di jodio, analogamente al biidro-santinico, perde idrogeno sotto forma di acido jodidrico e dà l'acido iso-santinico.

Per la purificazione, attesa la sua solubilità molto minore in rapporto a quella dell'acido da cui deriva e la grande facilità di cristallizzare nell' alcool diluito, non occorse trasformarlo in sale di bario.

Cristallizzato nell' alcool si ha purissimo e fonde a 132°,5-133°. Seccato a 100° sino a peso costante, diede all'analisi i seguenti risultati che conducono alla formola $C_{15}H_{16}O_2$:

gr. 0,2247 di sostanza diedero gr. 0,6505 di CO_2 e gr. 0,1462 di H_2O, da cui per 100 si ha:

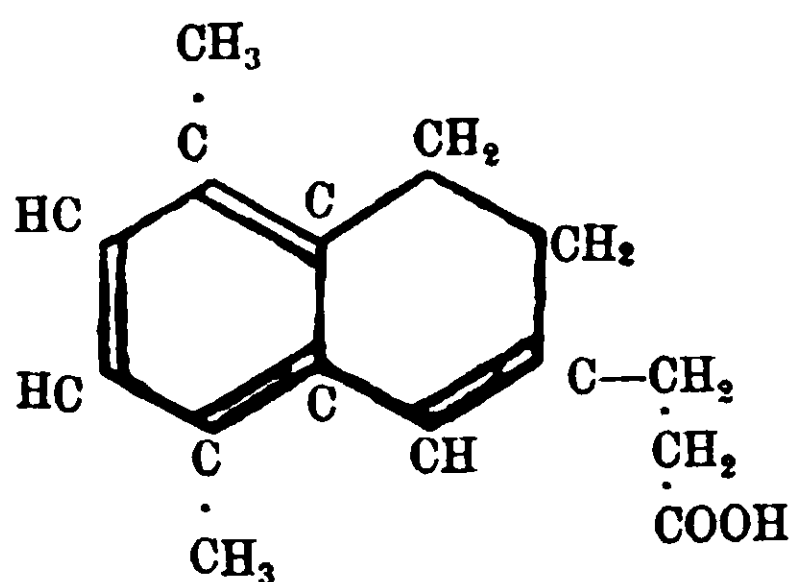
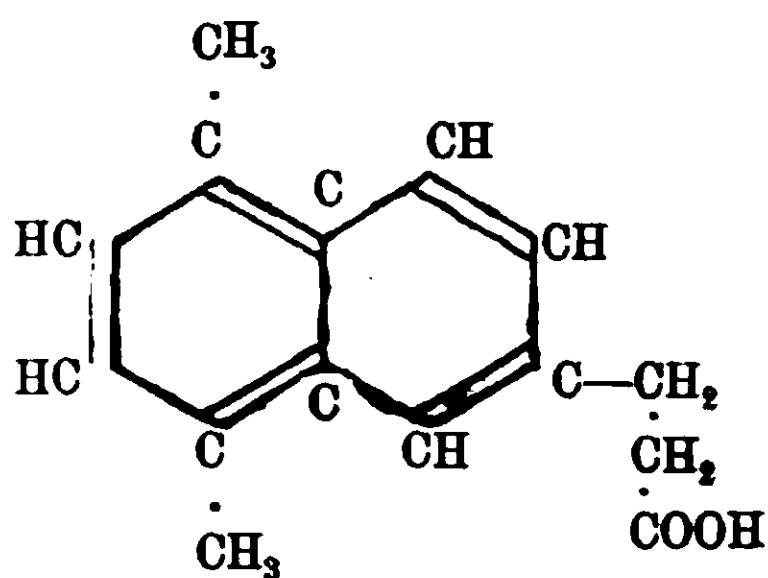
	calcolato	trovato
C_{15}	78,90	78,95
H_{16}	7,01	7,22
O_2	14,09	
	100,00	

Il sale di argento si preparò sciogliendo l' acido nel carbonato sodico di media concentrazione finchè il liquido bollente fu limpido e di reazione acida. Per raffreddamento si separò in fiocchi l'acido eccedente e la soluzione diventò alcalina. Tuttavia si agitò con etere più volte, si scacciò l' etere a b. m. e si precipitò il sale frazionatamente con nitrato di argento. La seconda porzione, spremuta alla pompa, convenientemente lavata e seccata a 100^0, diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2353 di sale diedero gr. 0,0758 di argento.

Da cui per 100 si ha:

	calcolato per $C_{15}H_{15}AgO_2$	trovato
Ag	32,23	32,21

L' acido iso-santinico press' a poco presenta le stesse proprietà del santinico; però, come la sostanza madre da cui si preparò, è inattivo alla luce polarizzata. Ora, se per la citata teoria di van t'Hoff e Le Bel, l'attività ottica di una sostanza si deve attribuire, per lo meno, ad un atomo di carbonio asimmetrico, quest'atomo di carbonio è probabile che non esista più tanto nell'acido biidro-iso-santinico, quanto in quello iso-santinico e allora, tenendo presente anche il fatto che l' acido biidro-santinico attivo, per l'azione protratta dell' acido cloridrico o jodidrico, si trasforma in quello inattivo, si potrebbe supporre che il primo da derivato α- diventasse β-propionico, e così le formole da attribuirsi ai due acidi inattivi sarebbero:

Acido biidro-iso-santinico inattivo

Acido iso-santinico inattivo

Però nessun fatto chimico ci autorizza ad ammettere che avvenga realmente questa trasposizione.

Idrocarburo $C_{14}H_{16}$ *derivato dagli acidi santinici.*

Dimetil-etil-naftalina.

Si mescolò intimamente, per il primo, l' acido biidro-santinico (4 grammi), in capsula a bagnomaria, con tre parti di barite cristallizzata (BaO_2H_2, $8H_2O$) e, tirando a secco, si ridusse il miscuglio in polvere fine. Tale miscuglio s' introdusse in un palloncino tubolato, e questo, dopo averne chiuso il collo alla lampada, si unì con un collettore comunicante con una pompa a mercurio. Si fece il vuoto e si compì il disseccamento del miscuglio scaldando il palloncino a 200^0 in bagno di olio, mantenendo secco tutto l'apparecchio.

Dopo ciò s'immerse il palloncino in un bagno di lega di piombo e stagno. Non comparve più acqua e verso 260^0 cominciò a distillare un olio affatto scolorato, denso e fluorescente e nello stesso tempo a svolgersi un gas che venne raccolto sul mercurio in cui pescava il tubo della pompa.

Il residuo della distillazione era bianco, fortemente alcalino, e si sciolse completamente nell'acido cloridrico sviluppando, s'intende, anidride carbonica. Era, si può dire, costituito da puro carbonato di bario e dall' eccesso della barite.

Il gas sviluppatosi nella distillazione non veniva assorbito, nè dal cloruro ramoso, nè dalla potassa. Misurato sull' acqua alla temperatura di 20^0,6 ed alla pressione di 762^{mm},4 (corretta), era 130 cm^3. Bruciava con fiamma azzurrognola ed all'analisi eudiometrica si comportò come idrogeno puro.

Dal volume osservato se ne calcolò il peso, e riferitolo a quello dell' acido da cui proveniva, si trovò che corrispondeva circa ad un terzo di quello rappresentato dai due atomi d' idrogeno che si riteneva nell' acido stesso come idrogeno aggiunto al nucleo naftalico.

L' olio raccolto era gr. 3,14, quantità che ci fece presumere come, all'infuori di quell'idrogeno sviluppatosi libero, non si fosse eliminato dall' acido che il solo CO_2 del carbossile e che, tenuto conto della quantità di quell'idrogeno stesso, l' olio potesse essere un miscuglio di *dimetil-etil-biidro-naftalina* $C_{14}H_{18}$ e di *dimetil-etil-naftalina* $C_{14}H_{16}$.

Difatti, la quantità d'idrocarburo corrispondente a 4 grammi di acido impiegato, sarebbe:

calcolandola per $C_{14}H_{16}$ = gr. 3,20
" " $C_{14}H_{18}$ = " 3,23

Dall'analisi elementare si ricavarono numeri intermedii a quelli calcolati per le due formolo $C_{14}H_{16}$ e $C_{14}H_{18}$.

L'olio, prima di analizzarlo, si distillò sul sodio. Passò tutto fra 282-285^0 senza decomposizione.

I risultati dell'analisi furono i seguenti:

I. gr. 0,8346 di sostanza diedero gr. 1,1116 di CO_2 e gr. 0,2795 di H_2O.
II. gr. 0,2427 di sostanza, distillata un'altra volta sul sodio, diedero gr. 0,8072 di CO_2 e gr. 0,2054 di H_2O.

Da cui si ha:

calcolato per				trovato	
				I.	II.
C_{14}	90,32	C_{14}	91,31	90,60	90,70
H_{18}	9,68	H_{16}	8,69	9,27	9,40
	100,00		100,00	99,87	100,10

Sottoposto a trattamento simile l' altro acido isomero cioè l' acido biidro-iso-santinico si comportò in modo perfettamente eguale. Da quattro grammi di esso si ottennero 125 cm^3. d' idrogeno e grammi 3,12 di olio.

Dai risultati ora esposti si dedusse che l' idrogeno contenuto nell' idrocarburo in più, rispetto alla formola della etil-dimetil-naftalina, fosse ancora parte di quello che dagli acidi biidro-santinici si toglie col jodio e così si aggiunse ail' olio proveniente dalle due preparazioni (gr. 6) jodio polverizzato e, scaldando gradatamente, si ebbe uno sviluppo regolare di acido jodidrico.

Si seguitò ad aggiungere jodio finchè, quasi cessando lo sviluppo dell' acido jodidrico, cominciò a separarsi una materia carbonosa. Allora si sbattè l'olio con soluzione di soda caustica concentrata e calda, poi si lavò coll'acqua e quindi si estrasse coli' etere.

Il soluto etereo, seccato col cloruro di calcio e distillato a bagnomaria, lasciò un olio brunastro oltremodo dicroico, il quale, in presenza di sodio, distillò fra 298-302^0 dando un liquido limpido, denso, scolorato e molto più fluorescente del prodotto non trattato col jodio.

Questo liquido, sottoposto all' analisi elementare dette risultati concordantissimi colla formola $C_{14}H_{16}$.

Difatti :

gr. 0,2179 di sostanza dettero gr. 0,7295 di CO_2 e gr. 0,1711 di H_2O.

D' onde per 100 :

	calcolato	trovato
C_{14}	91,31	91,30
H_{16}	8,69	8,72
	100,00	100,02

La densità del suo vapore confermò la formola $C_{14}H_{16}$.

Gli acidi santinico ed iso-santinico, i quali altro non sono che gli acidi biidro-santinico e biidro-iso-santinico meno due atomi di idrogeno, distillati a secco colla barite, non svolsero idrogeno e dettero l'idrocarburo $C_{14}H_{16}$ identico per tutti i suoi caratteri a quello analizzato dopo la disidrogenazione col jodio.

La quantità di quest'olio corrispose a quella calcolata.

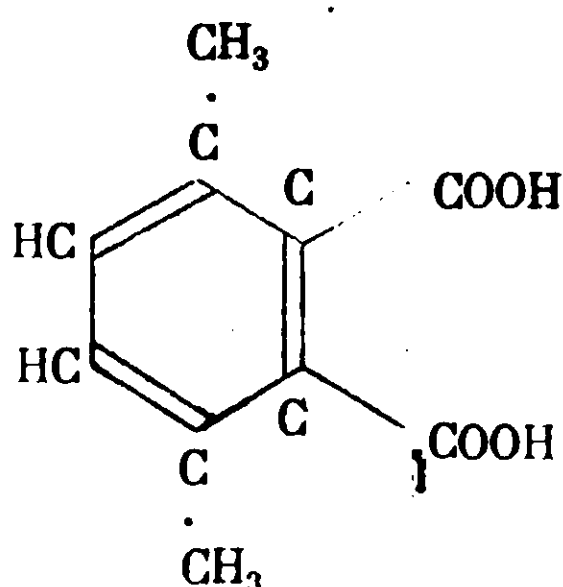
Difatti :

gr. 1,20 di acido santinico dettero d'idrocarburo gr. 0,92: calcolato per $C_{14}H_{16}$ = gr. 0,96.

gr. 5 di acido iso-santinico dettero d'idrocarburo gr. 3,91: calcolato per $C_{14}H_{16}$ = gr. 4,00.

Non essendo nota nessuna delle dimetil-etil-naftaline, si cercò di determinare la costituzione del nostro idrocarburo per mezzo dell'ossidazione, ma non si poterono ottenere composti definiti, nè coll' olio disidrogenato col jodio, nè con quello ancora idrogenato e perciò si ricorse ad ossidare i corpi da cui proveniva.

Acido para-dimetil-ftalico.

```
            CH3
             .
             C
        HC ⁄   \ C ····· COOH
          |     ||
        HC \   ⁄ C
             C      \ COOH
             .
            CH3
```

Cogli acidi disidrogenati, malgrado l'impiego di varii metodi di ossidazione, non ci fu possibile ottenere composti definiti, per cui ricorremmo ad ossidare gli acidi bi- e tetra-idrogenati, cioè gli acidi biidro-santinici e gli acidi iposantoninici.

Da tutti si ebbe eguale risultato, cioè la produzione dell' acido para-dimetil-ftalico e in ragione circa del 30 $^0/_0$.

Il metodo più diretto per la preparazione di quest'acido è quello perciò di partire dalle iposantonine, e noi si operava così:

A grammi 2 d'Ipo- o d' Iso-iposantonina, sciolti in 100 cm^3. di soda caustica al 5 $^0/_0$, si aggiungevano a poco per volta gr. 12 di permanganato potassico disciolti in 300 cm^3. di acqua. A freddo non avveniva la riduzione, ma incominciava verso 40^0 ed a 100^0 procedeva regolarmente (1). Quando la colorazione del liquido era persistente, si cessava di riscaldare, si riduceva con soluzione di anidride solforosa l' eccesso del permanganato e si filtrava. Il liquido alcalino separato dall'ossido di manganese e unito alle acque di lavatura di questo, si concentrava a piccolo volume svaporandolo a pressione ridotta, quindi si acidificava fortemente con acido solforico e si sottoponeva alla distillazione.

Col vapore passava l' anidride dimetil-ftalica che si deponeva cristallina nelle parti fredde dell'apparecchio. Quando non si otteneva più di questa sostanza, al residuo della distillazione, che conteneva al fondo un olio giallognolo (2), si aggiungevano circa

(1) Cogli acidi biidrogenati la riduzione si effettuava quasi tutta a freddo e solo in fine conveniva riscaldare verso 70-80^0.

(2) Quest' olio trattato col jodio in soluzione acetica o benzolica non diede luogo a svolgimento di acido jodidrico e rimase inalterato. Il suo comportamento

50 cm³. di acido nitrico e si riscaldava per circa due giorni a b. m. con apparecchio a ricadere. Si svolgevano prodotti nitrosi, a poco a poco l' olio spariva e sul collo del matraccio si depositava sublimata l'anidride dimetil-ftalica in aghi, che talvolta raggiungevano una lunghezza di oltre due centimetri.

Ad ossidazione finita, altra anidride, ed in quantità considerevole, si separava dal liquido per raffreddamento in forma di laminette scolorate e lucenti; altra se ne ricavava dal liquido separato da queste laminette distillandolo, dopo averlo quasi neutralizzato con soda; ed altra in fine distillando con molto acido solforico o bisolfato potassico (1), previa neutralizzazione e concentrazione, i liquidi già distillati prima e dopo l' ossidazione con acido nitrico.

L'anidride dimetil-ftalica così ottenuta, sciolta a caldo nell'etere anidro, si separò per raffreddamento in laminette bianche e lucenti col punto di fusione costante a 143°,5.

Seccata a 100°, diede all' analisi numeri concordanti con quelli calcolati per la formola $C_{10}H_8O_3$.

Difatti:

Gr. 0,2402 di sostanza diedero gr. 0,6018 di CO_2 e gr. 0,1029 di H_2O.

Da cui per 100 si ha:

	calcolato	trovato
C_{10}	68,18	68,32
H_8	4,54	4,75
O_3	27,28	
	100,00	

L'anidride para-dimetil-ftalica è pochissimo solubile nell' acqua, tanto a freddo, quanto a caldo; però si trasforma in parte nel-

coll'acido nitrico fa credere essere un prodotto intermedio. Studii ulteriori sveleranno la sua costituzione. Per ora possiamo dire che è un acido abbastanza energico e che tentammo la sua purificazione trasformandolo nel sale di bario e in quello metilico, ma con risultati poco soddisfacenti.

(1) L'acido solforico in quantità rilevante, favorisce la sublimazione dell' anidride dimetil-ftalica. Lo stesso fa il bisolfato potassico.

l'acido corrispondente. È poco solubile nell' alcool assoluto e nell'etere a freddo, un poco più a caldo.

Molto più solubile, a caldo, nella ligroina da cui per raffreddamento cristallizza. Solubilissima anche a freddo nel bonzolo, nel cloroformio e nell'etere acetico.

Negl'idrati e carbonati alcalini a freddo si scioglie dopo un certo tempo, subito invece a caldo, e dal soluto acidificato non si ha precipitato, ciò che dimostra la solubilità dell' acido dimetilftalico nell'acqua.

L'anidride scaldata al disopra del suo punto di fusione si volatilizza dando un sublimato leggerissimo.

Se si scalda con resorcina ed acido solforico concentrato e poi si aggiunge soda e potassa sino a reazione alcalina, si ottiene una soluzione dicroica, la quale per riflessione è verde malachite e per trasparenza è bruna, se concentrata, e rosea brunastra se diluita, mentre, com'è noto, la ftaleina, cui dà luogo nelle stesse condizioni l'anidride ftalica, fornisce una soluzione gialla per trasparenza e verde gialla per riflessione.

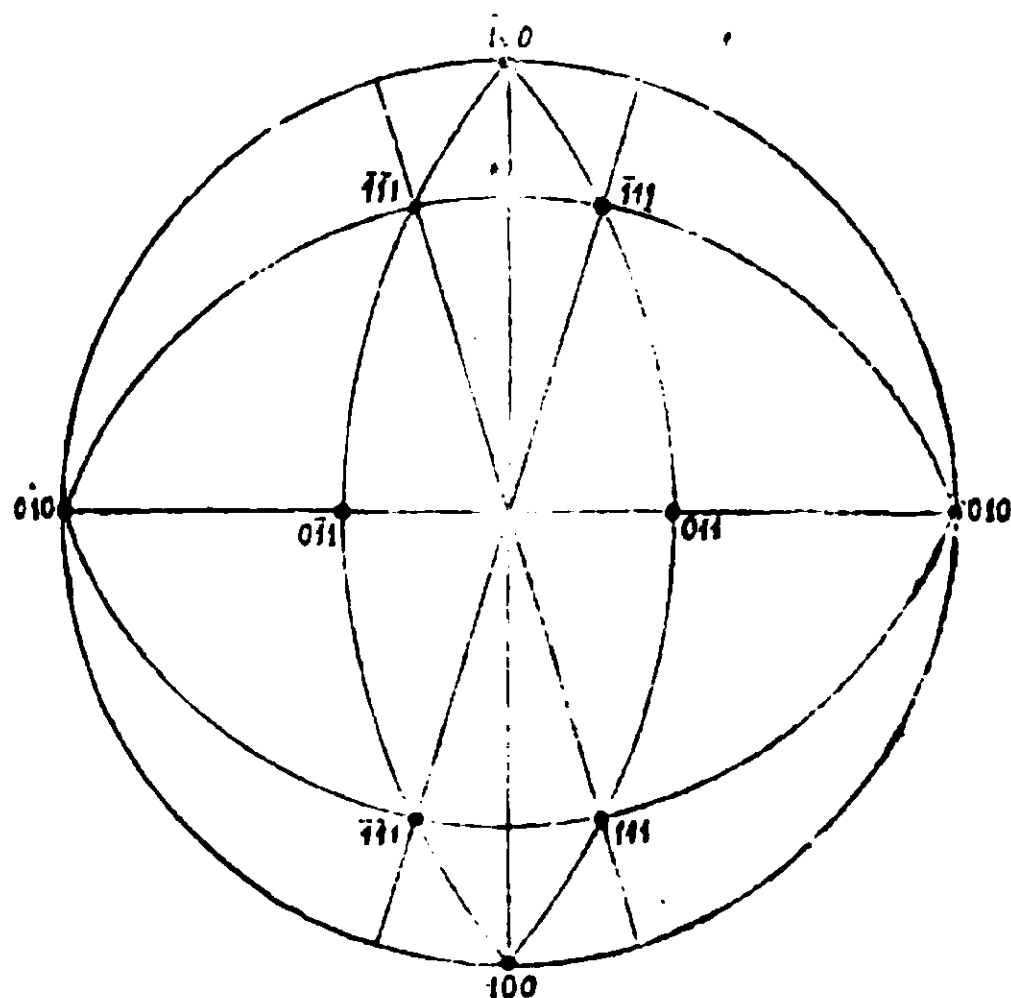
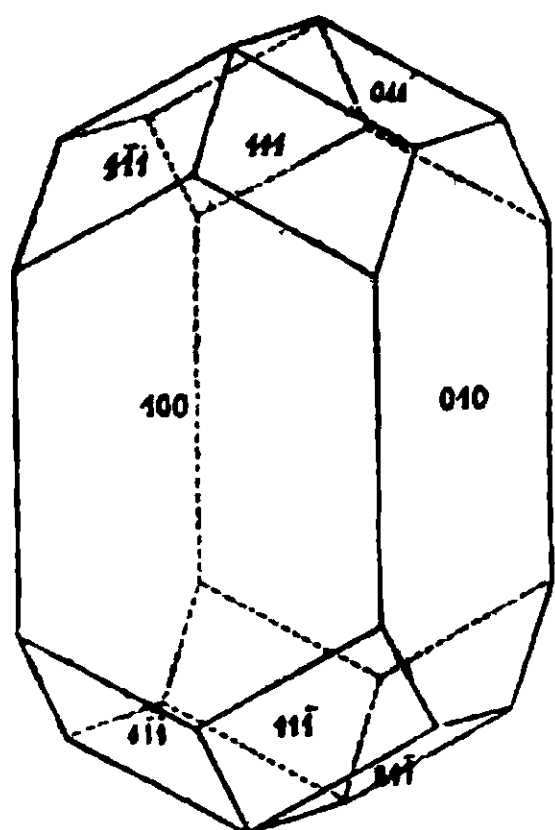
Dalla soluzione eterea, per svaporamento spontaneo si ebbero dei cristallini lucenti per i quali il prof. Bucca ci comunicò :

" Sistema trimetrico.

" Rapporto d'assi :

$$0{,}42494 : 1 : 0{,}52538$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(111)($\bar{1}$11)	5	95°, 3'	95°,15'	95°,10'	*
(111)(1$\bar{1}$1)	4	36 ,30	36 ,38	36 ,34	*
(100)(111)	4	42 ,22	42 ,30	42 ,24	42°,25',00''
(111)(010)	4	71 ,30	71 ,37	71 ,35	71 ,43 ,0
(011)(010)	3	62 ,20	62 ,22	62 ,21	62 ,17 ,00
(011)(0$\bar{1}$1)	3	55 ,28	55 ,32	55 ,30	55 ,26 ,00
(111)($\bar{1}\bar{1}$1)	3	106 ,37	106 ,41	106 ,39	106 ,40 ,20

" I cristalli sono talora costituiti dalla sola piramide [111], alla quale si aggiunge sovente il pinacoide [100] o l'altro [010], meno frequentemente tutti e due. In pochi fu osservato il prisma [011] ".

L' acido para-dimetil-ftalico si potè avere cristallizzato disciogliendo nell' alcool al 90 °/₀ l' anidride e svaporandone il soluto nel vuoto in presenza di paraffina. Il residuo sciolto a freddo nell'etere anidro diede, per svaporamento spontaneo di questo, grossi cristalli affatto scolorati e trasparenti.

Quest' acido presenta un punto di fusione costante a 96° ; ma scaldato a temperatura superiore, perde acqua e ridiventa solido convertendosi nella corrispondente anidride che, alla sua volta, fonde a 143°,5.

Di quest'acido si analizzò il sale d'argento. A tal uopo si sciolse l' anidride nell' acqua di barite bollente, si eliminò l' eccesso di questa con anidride carbonica e la soluzione venne evaporata a b. m. sino a secchezza. Il residuo venne ripreso con acqua bollente, filtrato e trattato con nitrato di argento. Si ebbe così un precipitato bianco cristallino di lucentezza micacea, poco alterabile alla luce, il quale, raccolto, lavato e seccato a 100°, diede all'analisi i seguenti dati corrispondenti alla formola $C_{10}H_8Ag_2O_4$:

gr. 0,4738 di sale diedero gr. 0,5074 di CO_2 e gr. 0,0917 d'H_2O.

" 0,5709 " " " 0,3020 d'argento.

Da cui, riferendosi a 100, si ha:

	calcolato	trovato
C_{10}	29,41	29,20
H_8	1,96	2,15
Ag_2	52,94	52,89
O_4	15,69	
	100,00	

L' acido para-dimetil-ftalico è discretamente solubile nell' acqua fredda. È solubilissimo a freddo nell'etere, nell'alcool, nel benzolo, nel cloroformio e nell'etere acetico; nella ligroina è poco solubile a freddo ed a caldo.

Una soluzione diluita del sale ammonico dà le seguenti reazioni:

Reattivo	Reazione
Cloruro di bario . . . Solfato di magnesio. Solfato di manganese	precipitato bianco pesante e polverulento, solubile a caldo nell'acqua.
Cloruro di calcio. . . Cloruro di stronzio . Solfato di nichelio. . Solfato di cobalto. .	nessun precipitato.
Solfato di zinco . . . Acetato di piombo .	precipitato bianco fioccoso solubile a caldo.

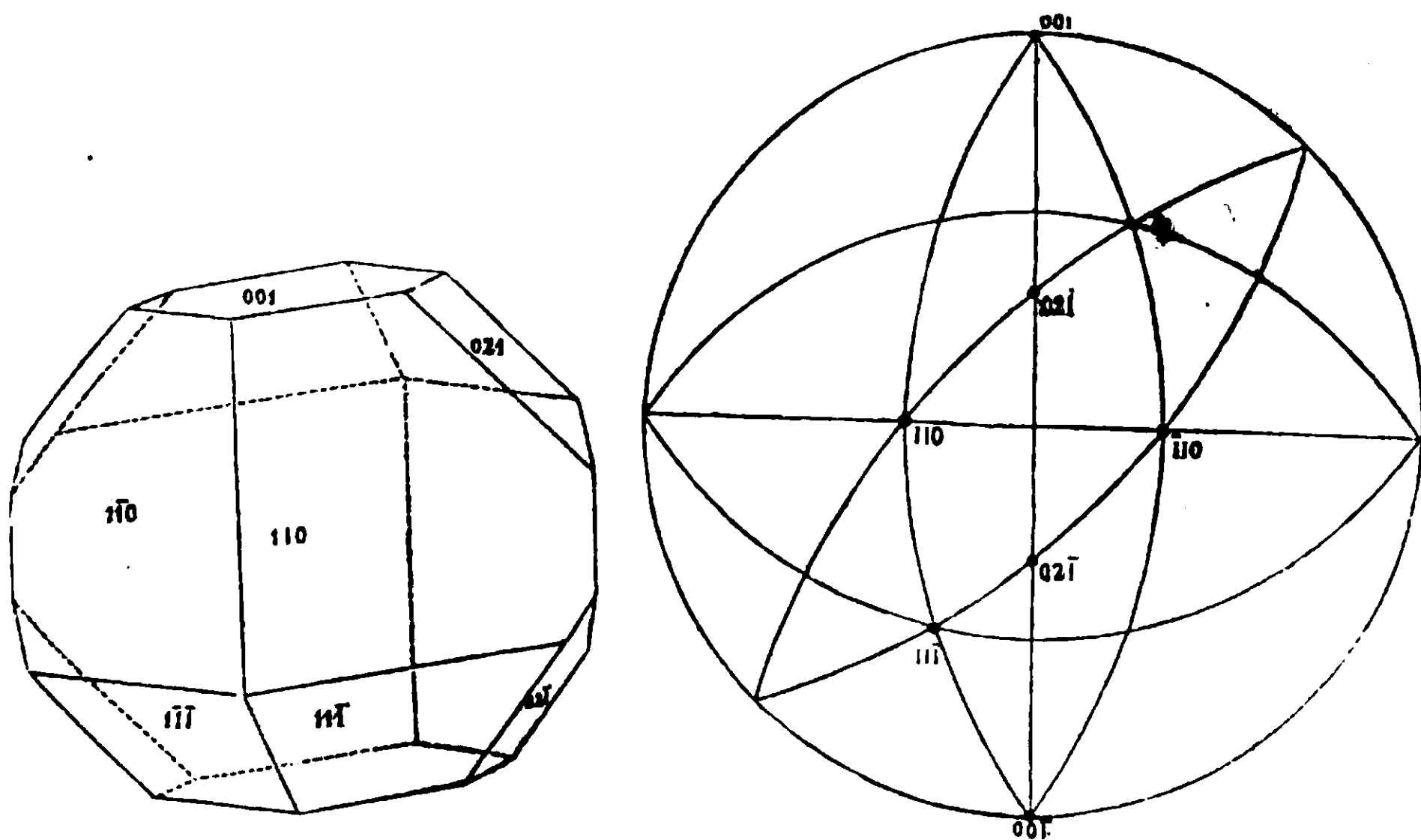
I cristalli ottenuti colla evaporazione spontanea dell' etere furono pure misurati dal prof. Bucca, il quale ci comunicò quanto segue:

" Sistema monoclino:

$$a : b : c = 1,312676 : 1 : 0,655808$$

$$\beta = 87^0,11',46''$$

Angoli	Misurati				Calcolati
	n	Limiti		Medie	
(100)(110)	8	52°,35'	52°,42'	52°,40'	*
(110)(11$\bar{1}$)	5	51 ,30	51 ,36	51 ,32	*
(001)($\bar{1}$11)	5	40 , 2	40 ,16	40 ,10	*
($\bar{1}$11)(110)	4	78 ,28	78 ,40	78 ,32	78°,49' ,4''
(001)(021)	4	52 ,25	52 ,42	52 ,35	52 ,38 ,40
($\bar{1}$11)(021)	4	29 , 6	29 ,15	29 ,12	29 ,21 ,53

" Nei cristalli è generalmente sviluppato il prisma [110}. Talora manca la base [001] : più raramente il prisma [021} „.

Para-dimetil-benzolo.

Non essendo noti gli acidi dimetil-ftalici nè le anidridi corrispondenti, si determinò la costituzione delle sostanze testè descritte preparandone l'idrocarburo.

A tale scopo si mescolò intimamente in capsula a bagnomaria l'anidride con sei volte il suo peso di barite cristallizzata e por-

tando a secco, si ridusse il miscuglio in polvere fine. Tale miscuglio si sottopose alla distillazione secca operando come fu descritto a proposito degli acidi santinici; soltanto si ripristinò la pressione nell'interno dell'apparecchio prima della decomposizione del sale, che avvenne sopra 400°, e si mantenne freddo il tubo adduttore del palloncino con acqua a 0° e il collettore con miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale. Non si svolse affatto gas e distillò un liquido che cadendo nel collettore, si rapprendeva in una massa bianca cristallina. Questo fatto ci avvertì subito della presenza del para-dimetil-benzolo.

La rendita fu, si può dire, teorica per questo composto, in quanto che, mentre il residuo della distillazione era puro carbonato di bario coll'eccesso della barite, le quantità del composto stesso raccolte in tre preparazioni furono le seguenti:

I. da gr. 2,1 di anidride divisa in due distillazioni se ne ebbero gr. 1,20.

II. da gr. 2 di anidride in una sola distillazione se ne ebbero gr. 1,18.

	calcolato per C_8H_{10}
I. gr.	1,27
II. gr.	1,21

Si riunirono i liquidi, vi s'immerse un bastoncino di cloruro di calcio di recente fusione e l'indomani si distillarono. Passarono completamente fra 136-137°, come il para-dimetil-benzolo purissimo, e come questo, la massa cristallina ottenutane per raffreddamento, si fuse a + 15°.

L'analisi elementare dette risultati concordantissimi con quelli calcolati per il para-dimetil-benzolo C_8H_{10}.

Difatti:

gr. 0,2405 di sostanza dettero gr. 0,7983 di CO_2 e gr. 0,2056 di H_2O.

D' onde per 100:

	calcolato	trovato
C_8	90,56	90,52
H_{10}	9,44	9,49
	100,00	100,01

La densità del suo vapore confermò esattamente la formola C_8H_{10}.

L'esperienza fu fatta coll' apparecchio di Meyer ripieno d' idrogeno secco e scaldato coi vapori di difenil-ammina.

Sostanza . . .	gr. 0,0905	
Volume . . .	cm^3. 20,8	
Temperatura	18°,1	
Pressione	752,67	(corretta).

Da cui il peso molecolare per H = 2, è :

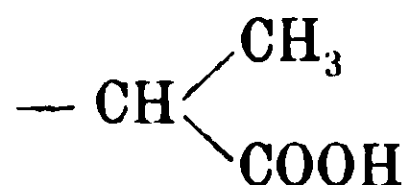
calcolato	trovato
106	106,6

Conclusioni.

Dal complesso delle reazioni descritte risulta :

1° La Santoninammina, come l' ossima o l' idrazone, conserva il tipo della santonina, cioè quello di esaidro-derivato della naftalina e, quando si trasforma nelle Iposantonine, passa al tipo di composti tetra-idrogenati.

2° L'attività ottica dell'acido santinico conduce ad ammettere che la catena laterale di quest'acido sia molto probabilmente come quella dell'acido idro-atropico

$$-CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COOH\end{matrix}$$

e, non essendoci motivi per ammettere che siono avvenute delle trasposizioni , autorizza a ritenere che dello stesso tipo possa essere anche la catena laterale della santonina e degli altri suoi derivati otticamente attivi.

Allora gli acidi santoninico, ipo- ed iso-iposantaninico, tenendo conto anche della formazione e delle proprietà degli acidi biidrosantinici, possono riguardarsi come γ-ossi-acidi con l'ossidrile nella catena naftalica non allo stato di ossidrlle fenico com'è, per es., negli acidi cumarico e melilotico, ma come ossidrile alcoolico secondario.

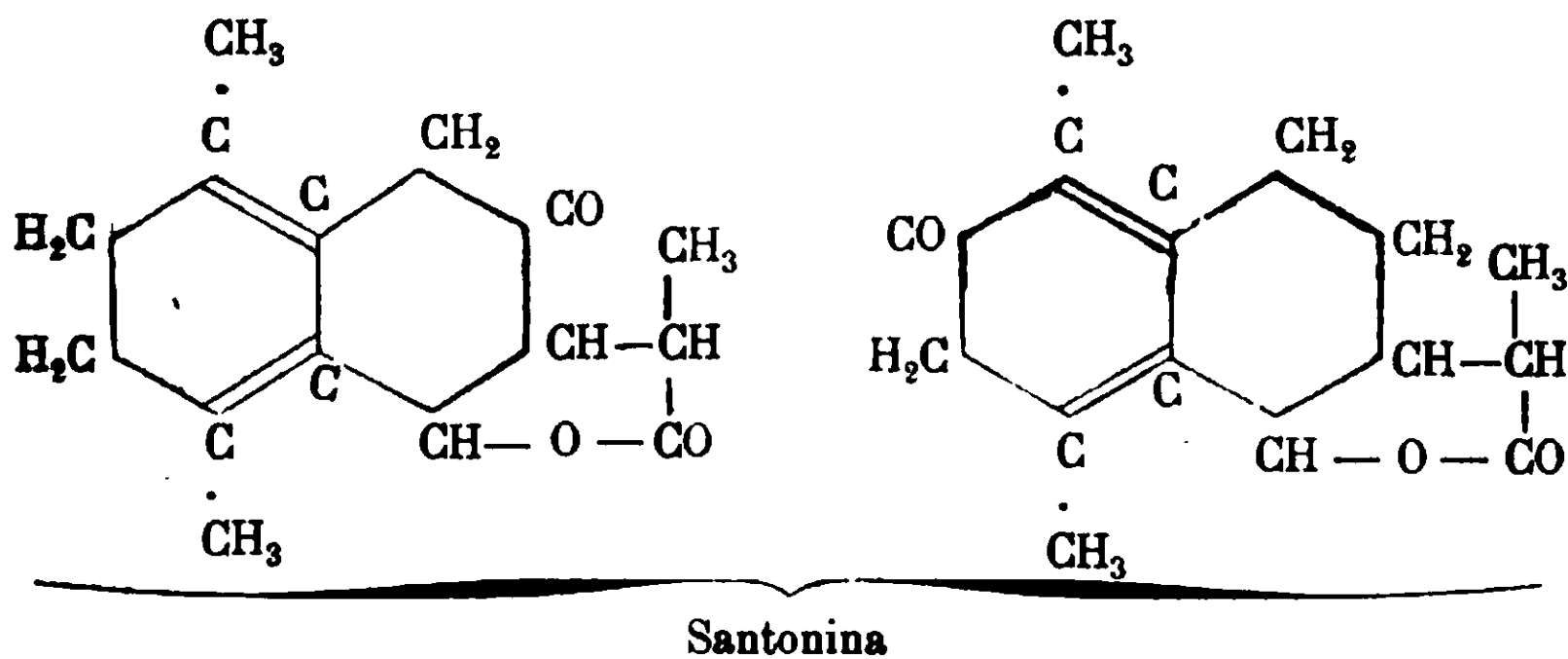
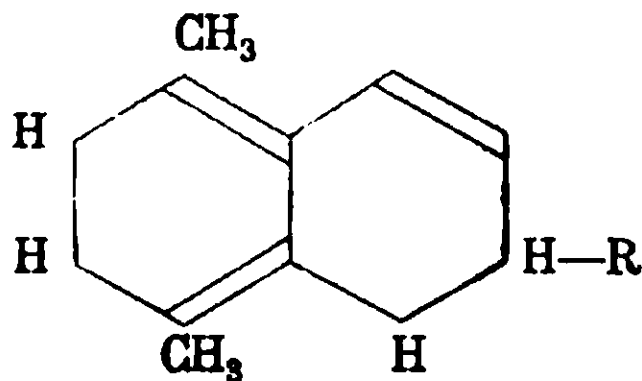
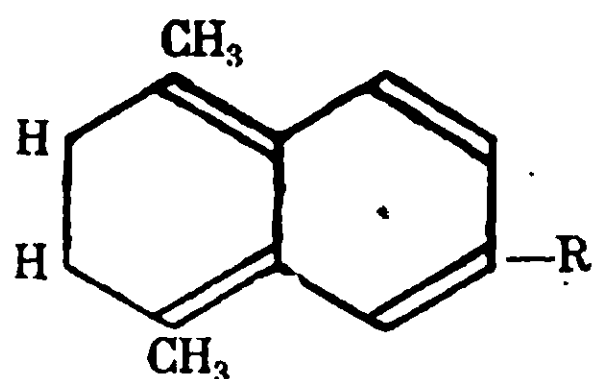
3° Nell' Iposantonina e nell' Iso-iposantonina, per la loro suscettibilità di convertirsi nei rispettivi acidi ipo- ed iso-iposantoninico, assumendo gli elementi di una molecola di acqua, e di riprodursi da questi quando l'acqua si elimina, si deve ammettere immutato il gruppo lattonico originario della santonina.

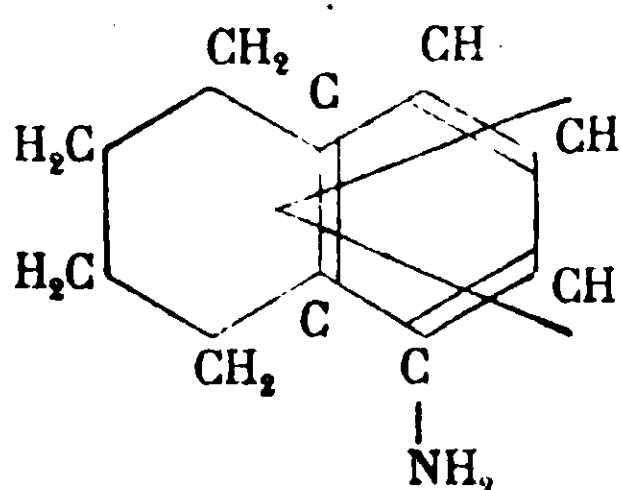
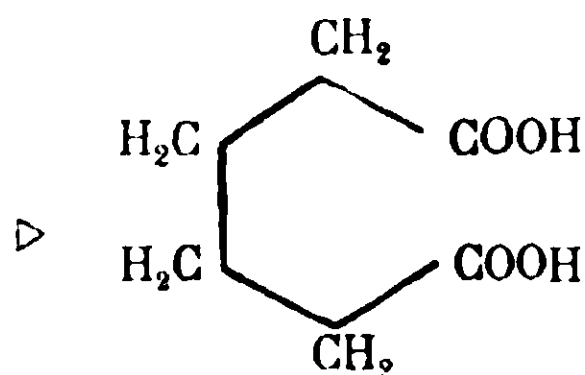
4° Quando per l' azione degl' idracidi le Iposantonine si trasformano nei due acidi biidro-santinici, si scende dal tipo di tetraidro-derivati a quello di composti biidrogenati.

5° Quando, infine, gli acidi biidro-santinici per azione del jodio si convertono negli acidi santinici, dal tipo di composti biidro si giunge a composti disidrogenati.

6° La produzione dell'acido paradimetil-ftalico nell'ossidazione degli acidi bi- e tetra-idrogenati, cioè degli acidi biidro-santinici ed iposantoninici, dimostra come i due metili si trovino nel nucleo naftalico legati in posizione *para* in quell'anello che non contiene la catena laterale propionica.

Quanto alla posizione del CO chetonico nella molecola della santonina, le ipotesi che si possono fare sono due: o che si trovi nell'anello contenente la catena laterale, o che si trovi nell'anello metilato.

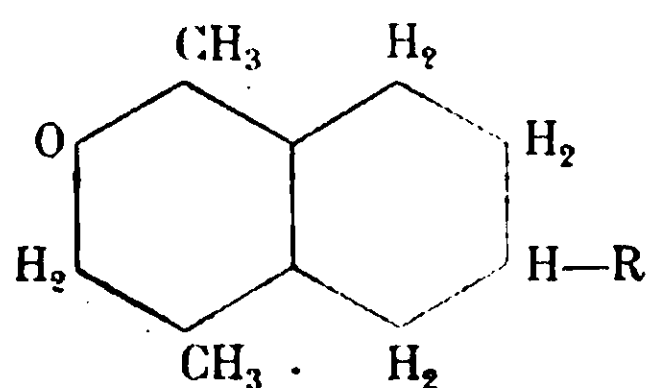
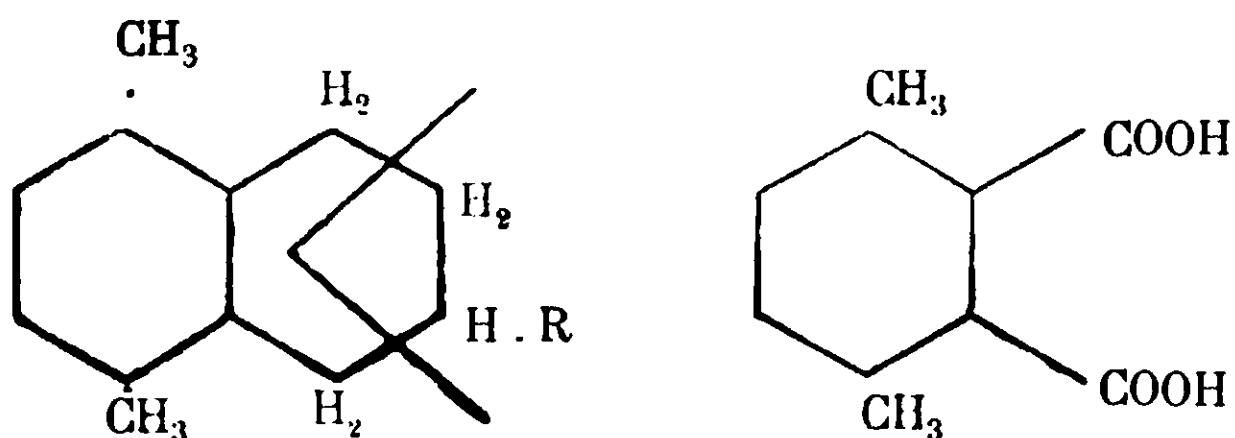
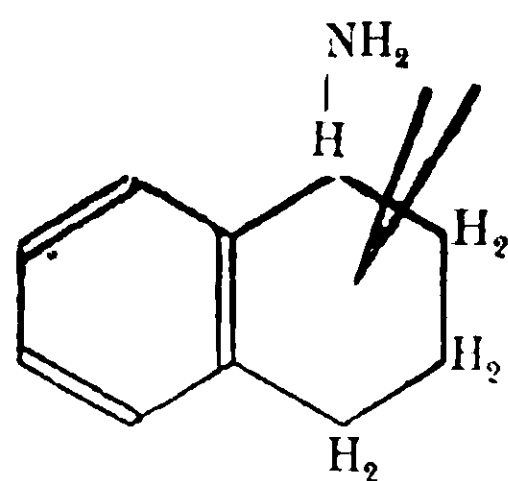
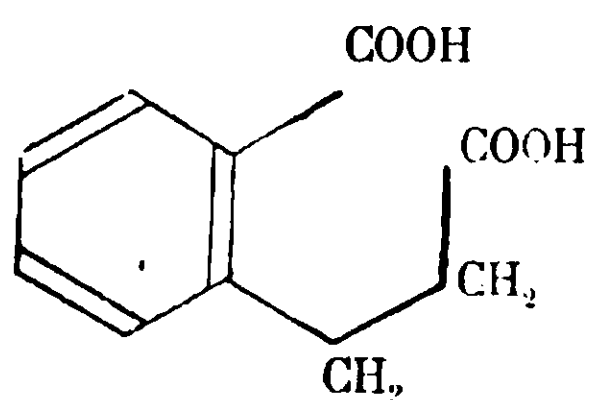
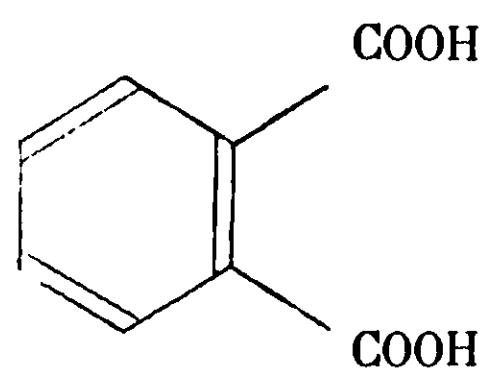
Santonina

Secondo la prima ipotesi, i tetraidro-derivati conterrebbero i quattro atomi d'idrogeno aggiunto al nucleo naftalico distribuiti in ambo gli anelli, p. es. secondo il seguente schema:

ed i biidro-derivati, cioè gli acidi biidro-santinici, verrebbero a contenere i due atomi d'idrogeno nell'anello metilato disposti, per es., così:

Ora, il fatto importantissimo che solo coi derivati bi- e tetraidrogenati si perviene all'acido dimetilftalico e non coi disidrogenati, ci fa credere più probabile che l'anello idrogenato sia quello stesso a cui è attaccata la catena propionica spiegandosi così colla presenza dell'idrogeno aggiunto la causa che determina, nel processo di ossidazione, la rottura di tale anello.

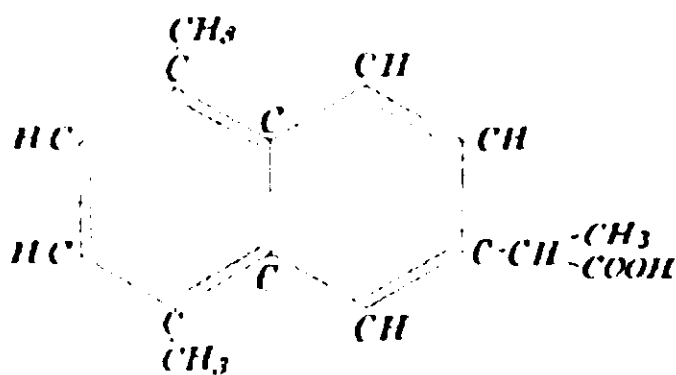
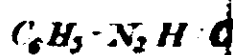
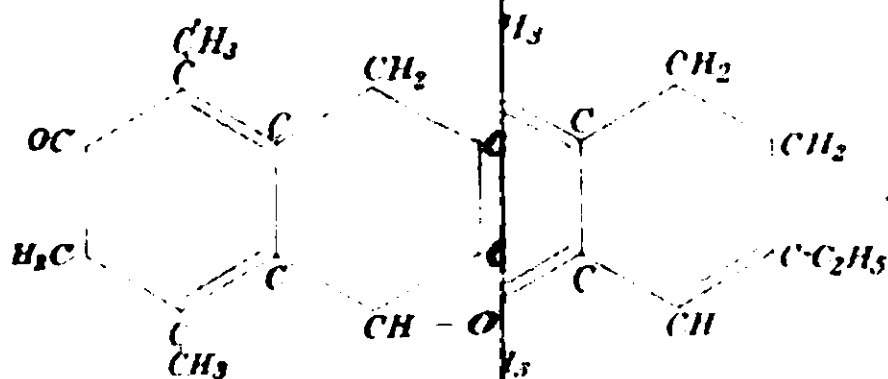
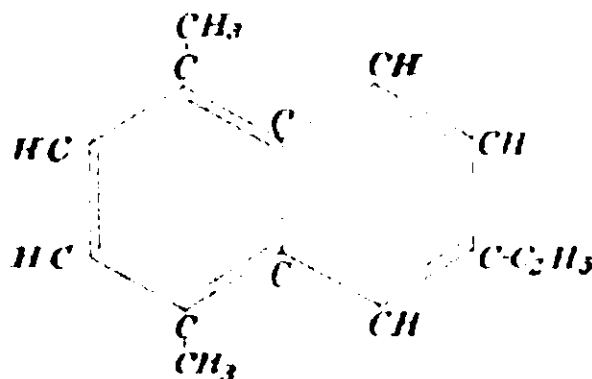
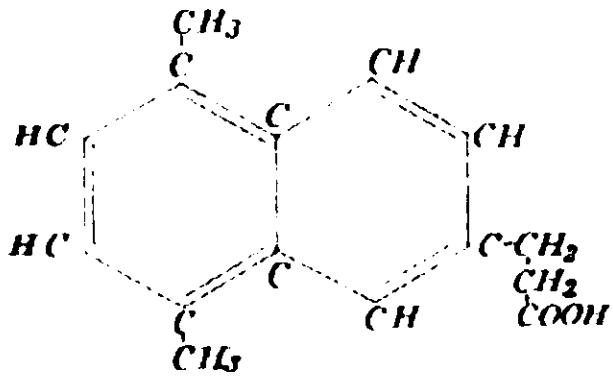
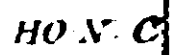
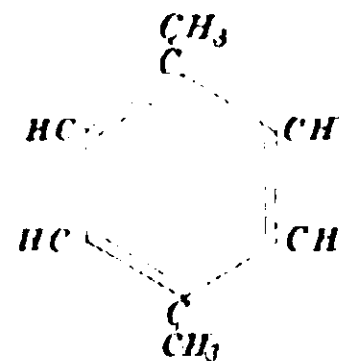
Se infatti l'idrogeno nei biidro-derivati si trovasse nell'anello opposto, cioè in quello metilato, e nei tetraidro-derivati fosse anche ripartito fra i due anelli, allora, per analogia cogli α- o β-tetraidro-derivati aromatici, i quali coll'ossidazione vanno alla serie grassa dando acido adipico (1)

α-Tetraidro-naftilammina

Acido adipico

nè coi primi, nè coi secondi si dovrebbe ottenere acido dimetilftalico.

La convenienza dunque di ammettere che nei nostri bi- e tetra-idro-derivati l'idrogeno aggiunto si trovi tutto nell'anello contenente la catena laterale, ci fa propendere per la seconda ipotesi fatta, cioè che il CO chetonico si trovi nella molecola della santonina, in quell'anello che contiene i metili.

(1) E. Bamberger und M. Althausse, Ber. XXI, 1889.

Allora tale anello sarebbe come biidrogenato secondo lo schema:

e nel passaggio della santonina all'Iposantonina diverrebbe anello benzolico non idrogenato capace perciò di opporre agli ossidanti una resistenza maggiore dell'altro. Di quì la possibile formazione dell'acido para-dimetil-ftalico dai tetraidro-derivati, nei quali, per l' influenza dell' idrogeno aggiunto, la rottura della cateua avverrebbe secondo lo schema seguente :

precisamente come avviene nell' ossidazione degli α- e β-tetraidro-derivati aliciclici descritti da Bamberger (1), i quali dànno, come prodotto finale, l'acido ftalico.

α-Tetraidro-naftilammina aliciclica

Acido ortocarbo-idro-cinnamico

Acido ftalico

(1) E. Bamberger und. Joh. Bammann, Ber. XXII, 951, 968.

Il fatto che cogli esaidro-derivati, santonina (1), ossima, non si perviene all'acido para-dimetil-ftalico, nè ad altri acidi della serie aromatica, ci sembra possa spiegarsi colla mancanza del disequilibrio di resistenza negli anelli del nucleo naftalico all'azione degli ossidanti; per il che avverrebbe contemporaneamente la distruzione di tutti e due gli anelli del nucleo stesso.

Quanto alla posizione precisa dell'idrogeno aggiunto nell'anello metilato ed al punto ai attacco della catena laterale, se sia, cioè in posizione α o β, niente possiamo dire per ora. Ad ogni modo, se anche l'idrogeno si trovasse nell'anello metilato in posizione diversa da quella espressa dalle formolo che noi abbiamo impiegato, e la catena laterale fosse inserita in posizione α, non verrebbe turbato il complesso delle nostre considerazioni.

Le reazioni descritte da noi in questa Memoria vengono riassunte nello specchio seguente, in cui abbiamo impiegato le formolo coi doppi legami Kekuliani, solo perchè ci parvero sufficienti a rappresentare i fatti da noi studiati. Chiunque facilmente si avvedrà che il medesimo scopo potrebbe essere raggiunto adottando le formule centriche di Bamberger.

Roma. Istituto Chimico.

Fluossivanadati, fluossipovanadati e fluovanaditi (2);

di A. PICCINI e G. GIORGIS.

(*Giunta il 29 novembre 1891*).

Introduzione.

In una Nota (3) presentata il 20 giugno 1888 abbiamo descritto i composti $VO^2Fl . 3NH^4Fl$, $VOFl^2 . 3NHFl$, $VOFl^2 . 2KFl$ e ci

(1) H. Wagner, Ber. XX. 1662.

(2) Chiamiamo " fluossivanadati „ i fluossisali che contengono il vanadio nella forma VX^3, " fluossipovanadati „ quelli che lo contengono nella forma VX^4 e " fluovanaditi quelli la cui fluoanidride è VFl^3. Tale nomenclatura trova il suo riscontro in quella dei composti dell'azoto.

(3) R. Accademia dei Lincei, Rendiconti 1888, vol. V, pag. 592.

siamo riserbati di tornare sull'argomento allo scopo di mettere in relazione il vanadio con altri elementi, in ispecie con quelli capaci di dare combinazioni della forma RX^4 *e di accumulare nuovi esempi delle parziali analogie che un solo elemento può avere con molti altri, anche di gruppi diversi, quando si considerino le formole simili di combinazione.*

E che i nostri studii non volessero limitarsi ad una sola serie di composti del vanadio si rileva chiaramente dall' avere in questa prima Nota emesso qualche giudizio sui rapporti che esistono non solo fra i fluossivanadati e i fluosali e fluossisali del niobio e del tantalio, ma anche fra i fluossivanadati e i fluossipovanadati. Tale giudizio, che si troverà confermato e meglio chiarito in questo scritto, poteva fino d' allora pronunziarsi perchè avevamo già ottenuto molti altri composti (oltre i tre accennati) dei quali lo studio analitico era incompleto, ma non dubbia appariva la funzione.

Ci decidemmo a pubblicare in una Nota preliminare quei risultati che sino d'allora potevano ritenersi sicuri dopo la comparsa di un lungo lavoro del Ditte (1) che mirava *a dedurre qualche conclusione ben fondata sul posto che converrebbe assegnare al vanadio* dietro lo studio *di tutte* le serie di composti dati da questo elemento.

Qualche mese dopo la pubblicazione della nostra Nota, e precisamente il 15 novembre 1888, il signor Petersen di Copenhagen inviava alla Società chimica di Berlino una comunicazione (2) nella quale, dopo aver dichiarato di conoscere il nostro lavoro per un sunto lettone nel giornale della Società stessa (3) riporta la lista dei composti da lui ottenuti e descritti ampiamente in una sua lunga memoria pubblicata *allora allora* in danese (4).

Dalle parole stesse dell'autore, e dal portare la Memoria originale la data 29 agosto 1888, emerge indiscutibile la priorità delle nostre ricerche, annunziate all' Accademia dei Lincei il 20 maggio dello stesso anno.

(1) Ann. Phys. Chim. [6] XIII, 190;

(2) Berl. Ber. XXI, 3257.

(3) Berl. Ber. XXI, 586.

(4) " Vanadinet og dets naermeste Analoger. „ Kopenhagen 1888.

Per questo e perchè, mentre le analisi dei tre composti da noi descritti coincidevano con quelle del Petersen (come egli stesso non mancò di far notare) (1) noi avevamo già ottenuto per altri dei valori assai diversi, credemmo conveniente non solo di continuare le nostre ricerche, ma di sottoporre a nuovo esame i risultati che fino ad allora si erano avuti dai diversi sperimentatori nello studio dei composti fluorurati del vanadio.

Il tema veniva così ad aumentare d'importanza, ma anche di difficoltà; trattandosi di composti che spesso cristallizzano in miscela, sono facilmente alterabili ed esigono molta diligenza per l'analisi.

E la difficoltà cresceva col disaccordo che si notava fra alcune esperienze del Petersen e le nostre, e dal vedere che il Baker, primo ad occuparsi di tale argomento (2) era arrivato colle sue a risultati affatto diversi. Si richiedeva quindi un'indagine minuta e rigorosa per scoprire la causa delle divergenze tra noi e questi due abili sperimentatori, i quali, alla lor volta, erano ben lungi dal trovarsi d'accordo. Ad onta del lungo e paziente studio, continuato per due anni, non osiamo affermare di aver del tutto chiarito un argomento così malagevole e così ampio; riconosciamo esservi lacune che non abbiamo saputo riempire, difficoltà che non potemmo vincere; ma su quel che ci parve fosse da affermare recisamente, sulle formule che demmo come bene stabilite non crediamo sorgerà in avvenire alcun dubbio.

Trattandosi di questione controversa ed in cui le più sottili minuzie sperimentali hanno talvolta grandissima importanza, reputiamo utile lo esporre, prima di descrivere i diversi composti e discutere le loro formule, i metodi analitici che si sono impiegati.

Metodi di analisi.

In tutti questi composti la determinazione del fluoro deve farsi in una porzione a parte; nessun metodo conosciamo finora per fare questa separazione, se ne eccettui quello proposto dal Baker (3)

(1) Beri. Ber. XXI, 3258.
(2) Lieb. Ann. CCII, 254.
(3) Liebig's Ann. CCII, 255.

che dà numeri troppo elevati e variabili tra limiti troppo estesi, anche quando si operi in condizioni identiche, come si rileva dalle esperienze appositamente istituite dal Petersen (1) che noi avemmo occasione di confermare nel corso di queste ricerche. E vedremo più tardi come, appunto per gli errori dovuti a questo metodo, il Baker fosse condotto a dare di alcuni fluossisali, perfettamente puri, formule non giuste, ammettendo in essi una quantità di ossigeno minore di quello che in realtà vi si trovava.

Noi abbiamo sempre determinato il fluoro col metodo di Penfield (2). Per praticarlo si mescola il composto con un eccesso di quarzo in polvere non troppo fina, si aggiunge acido solforico concentrato e si scalda a 150-160°. Si sviluppa così il fluoruro di silicio, il quale, dopo averlo fatto attraversare un tubo ad U raffreddato e asciutto, per trattenere le traccio di acido solforico che potrebbe trascinar seco, vien aspirato, mediante corrente di aria in altro tubo ad U, molto più largo, contenente una soluzione idroalcoolica di cloruro di potassio. Si forma allora acido fluosilicico che in contatto del cloruro di potassio dà fluosilicato potassico, che rimane insolubile, e la quantità corrispondente di acido cloridrico libero. Dosando questo con soluzione alcalina titolata si ha, con facile calcolo, la quantità di fluoro contenuto in un dato peso di sostanza analizzata. Il Penfield impiega come liquido acidimetrico la soluzione di carbonato sodico e come indicatore si servè della cocciniglia; noi abbiamo trovato più comodo l'usare la soluzione di ammoniaca o di potassa $\frac{N}{20}$ come liquido acidimetrico e l'alizarina come indicatore.

Questo metodo praticato da molti anni in questo laboratorio prima dal prof. Mauro per le sue belle ricerche sui fluossisali di molibdeno (3) poi da uno di noi per lo studio di alcuni composti fluorurati del titanio (4) ha dato sempre buoni numeri ed è applicabile tutte le volte che la sostanza viene completamente scom-

(1) Journ. prakt. Chem. (N. F. XL, 291.

(2) Chem. News. XXXIX, 197.

(8) Gazz. Chim. XVIII, 120.

(4) Gazz. Chim. XIV, 39; XVII, 370. R. Accademia dei Lincei, " Transunti " (settembre 1885.

posta dall'acido solforico nelle condizioni accennate. E questo è il caso generale non solo per i nostri composti, ma anche per i fluossiniobati e fluossitungstati che abbiamo voluto a bella posta sottoporre alla prova, per avere una più larga messe di documenti analitici.

E la nostra fiducia si è andata semprepiù rafforzando, tanto che senza alcuna esitazione lo abbiamo impiegato non solo per l'analisi dei fluovanaditi, dove, nei casi in cui furono fatte tutte le determinazioni, si ebbe per il totale dei componenti un numero molto prossimo a cento (venendo così indirettamente a confermare la bontà del metodo) ma anche per l'analisi dei fluossi- e fluossipovanadati, nello studio dei quali, potendosi soltanto per differenza calcolare l'ossigeno della fluossianidride, l'esattezza nel valore del fluoro è maggiormente richiesta.

Quando si sono analizzati dei composti inferiori al limite abbiamo aggiunto all'acido solforico un poco di bicromato di potassio, previamente fuso, come consigliò il prof. Mauro nella sua Memoria sugli ipofluossimolibdati (1).

Per la determinazione del vanadio, seguendo l'esempio del Baker (2) e del Petersen (3) ci servimmo pei fluossivanadati del metodo del Gerland (4) praticandolo esattamente come prescrive il Gibbs (5) vale a dire sciogliendo il composto nell'acido solforico diluito, aggiungendo al liquido una soluzione di acido solforoso, svaporando quasi a secchezza a bagno maria, diluendo poi con molt' acqua e titolando con permanganato potassico $\frac{N}{10}$ alla temperatura di 80-100^0. Nella soluzione calda il colore del permanganato scomparisce istantaneamente ed il termine della reazione si apprezza benissimo. Per i fluossipovanadati abbiamo impiegato lo stesso metodo, soltanto facemmo due esperienze: una ossidando con permanganato potassico la soluzione solforica del sale, l'altra aggiungendo al liquido già decolorato dal permanganato un ec-

(1) Gazz. chim. XIX, 185.
(2) Liebig's Ann. CCII, 256.
(3) Journ. prakt. chem. (N-F) XL, 45.
(4) Berl. Ber. X, 1513.
(5) Procedings of the american Academy of arts and sciences (1885), p. 52.

cesso di acido solforoso e operando come sopra si è detto. I numeri così ottenuti, oltre al rappresentarci il contenuto in vanadio, ci indicavano anche che il sale era della forma VX^4. In modo simile si procedette per i fluossivanadati: in questo caso però le cifre ottenute nelle prime esperienze sono spesso troppo piccole, ciò che si spiega facilmente riflettendo che, durante la soluzione della sostanza, una parte del vanadio passa dalla forma VX^3 alla forma VX^4; come si vede anche dal colore della soluzione, che, invece di cessere verde puro, tende alquanto verso il celeste.

Talvolta nello studio dei fluossivanadati ammonici impiegammo anche un metodo ponderale, che dette numeri concordanti con quelli avuti col permanganato potassico. Tal meto si pratica trattando in un crogiuolo di platino, il composto con un eccesso di acido nitrico e svaporando a secchezza colla massima precauzione, a bagno d' aria, riprendendo il residuo con acido nitrico, e svaporando ancora e quindi riscaldando fino ad incipiente fusione dell' acido vanadico, che si ottiene, quando l' operazione è ben condotta, di un bel color cannella.

Per la determinazione degli alcali fissi si eliminò prima il fluoro mediante l' acido nitrico ed il vanadato ottenuto si trattò con acqua ed acetato di piombo, come consiglia il Roscoe (1). Dal liquido filtrato si separò l' eccesso di piombo mediante l'acido solfidrico, si filtrò di nuovo e si portò a secco la soluzione limpida acidificata con acido solforico, pesando gli alcali allo stato di solfato. Talvolta dopo avere trasformato i fluossivanadati in vanadati determinammo il peso di questi e quindi dosando il vanadio col permanganato potassico avevamo per differenza l' ossido alcalino.

L'ammoniaca fu determinata distillando cautamente la soluzione del composto con liscivia di soda e raccogliendo il distillato in un tubo contenente acido cloridrico titolato. Rititolando questo con alcali si aveva l'ammoniaca che si era svolta.

Per i metalli pesanti non si credette necessario fare determinazioni dirette; tantopiù che il separarli dall'acido vanadico è, in generale, tutt' altro che facile ove si voglia raggiungere una rigorosa esattezza. Non lo credemmo necessario, perchè, come ve-

(1) Journ. of the Chem. Soc. XXIV, 28.

dremo in seguito, essi non danno, nelle ordinarie condizioni, che un solo composto per ciascuna serie; non si hanno quindi a temere le miscele che rendono così difficile lo studio dei fluossivanadati alcalini; e la determinazione del fluoro, del vanadio e dell'acqua è più che sufficiente. Ciò non ostante dell'ossido metallico facemmo talvolta una determinazione indiretta trattando il composto fluorurato (fluossipovanadato, fluovanadito) con acido azotico fino a che il residuo avesse peso costante. Da questo peso detraendo quello dell'anidride vanadica che già conoscevamo si aveva l'ossido metallico. L'acqua venne determinata scaldando la sostanza con carbonato di soda, in corrente di aria secca, e raccogliendo i vapori in tubi ripieni di pomice solforica. Abbiamo scelto per qnesta operazione l'apparecchio impiegato dal prof. Mauro (1) come quello che si presta benissimo allo scopo. Per i composti ammoniacali e per qualche composto di potassio eseguimmo la calcinazione con litargirio o con ossido di calcio.

Generalità sulla preparazione dei composti.

Partimmo sempre, per avere i nostri composti, dall'anidride vanadica, che ottenevamo calcinando con precauzione il metavanadato ammonico puro. Per i fluossivanadati alcalini sulla cui composizione vi sono maggiori discrepanze, adoperavamo del metavanadato ammonico precipitato più volte dalla sua soluzione acquosa con cloruro ammonico finchè non dava all'analisi ottimi numeri. L'anidride vanadica veniva sciolta in una quantità maggiore o minore di acido fluoridrico, a seconda dei casi; quindi si aggiungeva il fluoruro, il fluoridrato o l'ossido del metallo in determinate proporzioni e si faceva cristallizzare. Se da questi liquidi volevamo ottenere composti inferiori ricorrevamo alla riduzione mediante il polo negativo di una pila. Questo metodo da lungo tempo impiegato da uno di noi (2) e riscontrato comodo da altri (3) ha due vantaggi: risparmia molta fatica dispensando dal preparare gli ossidi inferiori, che poi dovrebbero essere sciolti nell'acido

(1) Gazz. Chim. XIX, 188.
(2) Gazz. Chim., 107.
(3) Gazz. Chim. XIX, 190,

fluoridrico: garantisce da qualsiasi impurezza che potesse aggiungersi in un lungo e spesso difficile processo di preparazione, in cui si richiede l'impiego di svariati reattivi.

L'apparecchio usato è semplicissimo; si compone di una capsula di platino e di un tubo pure di platino, chiuso ad un' estremità mediante un pezzo di cartapecora. La capsula posa sopra una lamina di platino, in comunicazione col polo negativo della pila: è ripiena per duo terzi o tre quarti del liquido da ridursi e in questo è immerso il tubo di platino contenente un poco dello stesso liquido, in cui sta immerso un filo, che comunica col polo positivo della pila, ed è sostenuto da un tappo di sughero che chiude, ma non perfettamente, l'estremità aperta del tubo stesso. Impiegando una pila Daniell di 20 elementi (piccolo modello) si ha una riduzione abbastanza rapida. Del resto qualunque pila è buona, purchè dia una corrente della richiesta intensità e purchè la sua forza elettromotrice non varii troppo durante l' esperienza.

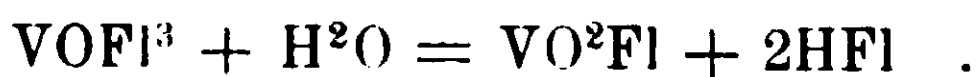
L'idrogeno si svolge dall' ampia superficie della capsula di platino, che si polarizza fortemente; ma le bollicine sogliono comparire in abbondanza solo quando la riduzione è molto avanzata. I cambiamenti di colore, che si osservano nel liquido, ci avvertono del modo e del grado in cui avviene la riduzione. Siccome i fluovanaditi sono, in generale, meno solubili dei fluossipovanadati, e questi meno solubili ancora dei fluossivanadati si otteneva spesso, durante la riduzione un deposito cristallino, che veniva poi purificato, sciogliendolo nell'acqua acidulata con acido fluoridrico e facendolo ricristallizzare. Quasi sempre con una prima operazione si aveva un prodotto puro, specialmente per i fluossipovanadati, che sono assai stabili e si ossidano con molta lentezza; per i fluovanaditi l' ossidazione avveniva parzialmente, ma i fluossipovanadati, che si formavano, rimanevano, per lo più, nelle acque madri; soltanto abbandonando a sè il liquido per molto tempo si ottenevano cristallizzazioni contenenti gli uni e gli altri in quantità variabili.

Fluossivanadati.

La soluzione fluoridrica dell' anidride vanadica è gialla, tanto più intensamente colorata quanto meno forte è l' acido fluoridric

impiegato e, per una data forza, quanto maggiore è la quantità di anidride vanadica contenuta in un dato volume. Le soluzioni fatte con acido fluoridrico forte, distillato sul permanganato potassico, sono appena giallognole, anche se contengono notevoli quantità di anidride vanadica; ma quando si diluiscono con acqua si colorano di più fino ad un certo punto, a partir dal quale si vanno di nuovo gradatamente scolorando.

Un fenomeno simile accade anche per le soluzioni fluoridriche dei fluossivanadati e specialmente di quelli la cui fluossianidride è $VOFl^3$: per aggiunta d'acqua diventano intensamente gialle. Probabilmente si tratta quì di una scomposizione idrolitica, per cui l'ossigeno si sostituisce a gradi a gradi al fluoro fino ad avere al limite, in soluzione il sistema $mV^2O^5 - nHF'$. Ci spieghiamo così perchè i fluossivanadati, che contengono $VOFl^3$, siano meno colorati di quelli che contengono VO^2Fl e come questi si possano ottenere da quelli per azione dell'acqua, secondo lo schema

$$VOFl^3 + H^2O = VO^2Fl + 2HFl \quad .$$

Ma non è nostra intenzione il discutere adesso sul modo con cui agisce l'acqua nei fluosali e nei fluossisali o, più propriamente, sullo stato in cui questi si trovano quando sono in essa disciolti; è questo un problema importante che apparisce molto complesso a chiunque sia familiare con simili composti.

Non ne avremmo neppure fatto cenno se dai diversi sperimentatori non si fossero attribuite alle soluzioni fluoridriche di anidride vanadica colorazioni diverse. Il Berzelius afferma che la soluzione di acido vanadico nell'acido fluoridrico è priva di colore (1) mentre il Ditte (2) ed il Petersen (3) la descrivono come verdognola; quest'ultimo anzi respinge l'ipotesi che il colore sia dovuto a prodotti di riduzione dell'acido vanadico poichè egli ebbe ad osservarlo sciogliendo acido vanadico, ripetutamente trattato con acido nitrico, e non potè farlo scomparire aggiungendo alla soluzione l'acqua ossigenata. Noi abbiamo trovata sempre efficace

(1) Trattato di Chimica, Parte I.

(2) Ann. Phys. Chim. XIII, 241.

(3) Il vanadio e i suoi più prossimi analoghi " (Vanadinet og dets naermeste Analoger) ,, pag. 94.

l'azione dell'acido nitrico e quindi riteniamo che il colore verdognolo sia dovuto agli ossidi inferiori. L'acqua ossigenata agisce sull'acido vanadico anche sciolto nell'acido fluoridrico in modo assai complesso e finora assai poco studiato, ma quello che abbiamo potuto osservare è più che sufficiente a farci ritenere che con tale reattivo in certe circostanze può aversi prima un'ossidazione e poi una riduzione, come accade del resto anche coll'acido cromico. Stando così le cose non ci sappiamo spiegare come il sig. Petersen abbia potuto ottenere soluzioni verdegnole con anidride vanadica bene ossidata con acido nitrico se non ammettendo che l'acido fluoridrico usato contenesse delle piccole quantità di idrogeno solforato o di materie orgauiche, tantopiù che egli afferma essere verdognole anche le soluzioni fluoridriche dei fluossivanadati (1). Dalle esperienze del Ditte poi non si rileva quali saggi siano stati fatti per dimostrare che realmente l'anidride vanadica non conteneva ossidi inferiori, nè si accenna ai metodi usati per purificare l'acido fluoridrico (2).

Fuossivanadato ammonico ottaedrico $VO^2Fl \cdot 3NH^4Fl$.

Questo composto si può ottenere in diversi modi:

1° Per ossidazione spontanea della soluzione del fluossipovanadato ammonico ottaedrico $VOFl^2 \cdot 3NH^4Fl$, che sarà descritto più avanti.

2° Per aggiunta di fluoruro di ammonio alla soluzione del fluossivanadato ammonico lamellare $2VO^2Fl \cdot 3NH^4Fl$.

3° Sciogliendo l'acido vanadico in un eccesso di acido fluoridrico e neutralizzando con ammoniaca quando il liquido è ancora caldo.

Per raffreddamento si ottengono, a meno che il liquido non sia diluitissimo, dei cristalli ottaedrici. L'ammoniaca non deve essere aggiunta in eccesso; altrimenti si separa, insieme ai cristalli gialli, una polvere cristallina bianca; anzi un eccesso di ammoniaca decompone anche i cristalli già formati dando la stessa sostanza,

(1) Petersen, " Vanadinet og „ ecc. pag. 94.
(2) Ditte, Ann. Chim. Phys. XIII [6], 241.

che è metavanadato ammonico, reso quasi insolubile per la presenza del fluoruro d'ammonio:
gr. 0,4024 di sostanza bianca scolorarono (dopo riduzione con SO^2) cc. 34,32 di permanganato N/10, ossia:

	trovato	calcolato per NH^4VO^3
V %	43,49	43,59

Quindi l'azione dell'ammoniaca può rappresentarsi così:

$$VO^2Fl + 2NH^3 + H^2O = NH^4VO^3 + NH^4Fl$$

I cristalli ottaedrici, gialli, contengono vanadio, fluoro, ammonio e ossigeno; si sciolgono nell' acqua e, se la soluzione non si riscalda, ma si fa svaporare nel vuoto, sull'acido solforico, si possono riottenere più puri. La solubilità nell' acqua viene molto diminuita dalla presenza del fluoruro di ammonio, come accade, in generale, per tutti i fluosali contenenti 3 molecole di fluoruro di ammonio per una molecola di fluoanidride.

Riscaldato nella stufa ad acqua bollente questo composto, seccato prima perfettamente tra carta, subisce una perdita insignificante di peso: e precisamente gr. 0,5828 riscaldati a quella temperatura per cinque ore perdettero gr. 0,002 ossia 0,34 %; a mano a mano che si aumenta il calore la decomposizione si fa più profonda, comincia un imbrunimento, si sviluppano dei fumi bianchi che trascinano del vanadio e rimane finalmente un residuo bruno formato da anidride vanadica, mista ad ossidi inferiori in quantità diverse, secondo la rapidità con cui il riscaldamento è avvenuto. Quando si fa con molta cautela la calcinazione, servendosi fino quasi all' ultimo di un bagno d' aria, non si ha perdita di vanadio e, pesando il residuo dopo averlo ripetutamente scaldato con acido nitrico, cioè convertito in pentossido di vanadio puro, si può determinare con esattezza questo elemento.

Secondo il Petersen invece, il sale esposto a 100° per 5 ore perde il 3,4 % e per la calcinazione quantità notevoli di vanadio (1).

(1) Journ. prakt. Chem. (N. F) XL. 282.

I. gr. 0,5828 di sostanza dettero gr. 0,2493 di V^2O^5.

II. „ 0,4609 „ previamentente ridotta decolorarono cc. 21,4 di permanganato N/10.

III. „ 0,3011 vollero col metodo di Penfield cc. 37,73 di potassa N/20.

IV. „ 0,3040 vollero col metodo di Penfield cc. 38, 3 di potassa N/20.

V. „ 0,3059 vollero col metodo di Penfield cc. 38,54 di potassa N/20.

VI. „ 0,3321 svilupp. tanta ammoniaca da saturare cc. 9,46 di HCl N/2.

VII. „ 0,3109 svilupp. tanta ammoniaca da saturare cc. 8,86 di HCl N/2.

VIII. „ 0,3931 svilupp. tanta ammoniaca da saturare cc. 11,44 di HCl N/2.

IX. „ 0,3311 svilupp. tanta ammoniaca da saturare cc. 9,44 di HCl N/2.

Questi numeri conducono alla formola $VO^2Fl \,.\, 3NH^4Fl$:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	media
V = 51	23,93	23,97	23,68	—	—	—	—	—	—	—	23,82
O^2 = 32	15,02	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fl^4 = 76	35,68	—	—	35,71	35,90	35,90	—	—	—	—	35,87
$3NH^4$ = 54	25,36	—	—	—	—	—	25,63	25,64	26,19	25,66	25,78
$VO^2Fl \,.\, 3NH^4Fl$ = 213	100,00										

Il Baker fu il primo ad ottenere questo composto e trovò per il vanadio e per l'ammonio valori molto vicini a quelli del Petersen e ai nostri; ma per il fluoro ebbe dei numeri molto superiori: in seguito ai quali ammise la formola $12NH^4Fl \,.\, V^2O^5 \,.\, 2VOFl^3$. Noi fummo i primi a pubblicarne la vera formula, a cui era giunto indipendentemente anche il Petersen, il quale anzi aveva sottomesso alla prova il metodo usato da Baker per determinare il fluoro (1) e aveva desunto dalle sue esperienze che i risultati erano inesatti e conducevano a numeri troppo elevati (2).

A ciò si deve se il Baker dette a questo ed agli altri fluos-

(1) Ann. d. Chem. CCII, 225.

(2) “ Vanadinet og. „ ecc. pag 136.

sivanadati formule non giuste e veramente assai complesse ed assai poco probabili, come avremo occasione di vedere più oltre, e come già ebbe ad osservare il Petersen. E si noti che per tutti i fluossivanadati di ammonio il Baker non trascurò di fare la calcinazione con ossido di piombo, ed ebbe un risultato che si accordava benissimo colle sue formule; si deve aggiungere però che i valori per queste non differiscono molto da quelli che esigono le formole di Petersen e le nostre; così per es., per il composto di cui ci occupiamo, si ha:

	calcolato per $12NH^2Fl . V^2O^5 . 2VOFl^3$	calcolato per $VO^2Fl . 3NH^4Fl$
Perdita $^0/_0$	35,71	36,98

Tenendo conto che la calcinazione di questi fluossisali con ossido di piombo presenta difficoltà forse maggiori di quelle che si incontrano in casi simili, ci pare non sia da darsi troppa importanza ai risultati ottenuti e piuttosto convenga stabilire con la massima esattezza il rapporto $V : Fl : NH^4$, il quale da solo, quando il composto sia preparato con sostanze perfettamente pure, basta per stabilire la formula, non potendo ciò che manca per arrivare a 100 essere costituito da altro se non da ossigeno. Del resto non abbiamo mancato di fare, nei casi controversi, la calcinazione con ossido di piombo.

Per il composto sopradescritto si accordano le analisi nostre con quelle del Petersen ed anche con quelle del Baker, ove si faccia la solita eccezione per il fluoro. Una divergenza fra quello che dicemmo nella nota preliminare e quello che afferma il Petersen si riferisce alla forma cristallina. Il prof. Bucca che studiò i cristalli, da noi ottenuti, di $VO^2Fl . 3NH^4Fl$ e di $VOFl^2 . 3NH^4Fl$ (composto di cui parleremo a suo luogo) ci comunicò allora le seguenti osservazioni:

" Tutti e due i sali sono monometrici l' uno ($VOFl^2 . 3NH^4Fl$) presenta quasi solo l' ottaedro (111) l' altro anche le faccie del cubo (100) ".

" Però ambidue offrono delle anomalie ottiche, come l' allume; ossia, alla luce polarizzata, fra i nicoli incrociati, non si estinguono,

ma rimangono luminosi. Ciò dipende da tensioni interne sviluppatesi dopo il consolidamento dei cristalli „.

Il Petersen riguarda invece il $VO^2Fl . 3NH^4Fl$ come trimetrico ed il $VO^2Fl . 3NH^4Fl$ come dimetrico, basandosi sul comportamento ottico e sulla misura degli angoli piani. In quanto al primo possiamo spiegarlo come fece il prof. Bucca, e i cristallografi contano oggi un buon numero di sostanze, certamente monometriche, presentanti anomalie ottiche; in quanto alla seconda ci sembra non possa servire a dimostrare quello che vuole l' Autore, trattandosi di piccole differenze, minori talvolta, come si vede dalle sue tabelle, degli errori di osservazione.

Sciogliendo il composto precedente nell' acqua e riscaldando un poco la soluzione a bagnomaria si ottiene, per raffreddamento, cristallizzato in laminette giallognole, sottili, il

Fluossivanadato ammonico lamellare $2VO^2Fl . 3NH^4Fl$.

Questo stesso composto si ottiene sciogliendo l' anidride vanadica in una quantità non troppo forte di acido fluoridrico ed aggiungendo fluoruro di ammonio in proporzione non eccedente di molto quella voluta dal rapporto ($V : 1 \, ^1/_2 \, NH^4$). Concentrando, ove occorra, il liquido a bagno maria si ottengono le solite laminette, che noi ci procurammo anche più facilmente partendo addirittura dal metavanadato ammonico, sciogliendo nell' acido fluoridrico diluito ed aggiungendo la quantità voluta di fluoruro di ammonio. Con qualunque dei tre metodi si ottengano queste lamine, esse hanno gli stessi caratteri e la stessa composizione.

Sono bianco giallognole, sottili, di splendore madreperlaceo; nel momento in cui si separano dal liquido sembra che occupino un volume molto maggiore di quando sono disseccate; si sciolgono bene nell' acqua dando un liquido giallo, e dall' acqua si possono far ricristallizzare inalterate; si sciolgono nell' acido fluoridrico concentrato dando un liquido molto meno giallo di quello acquoso, dal quale si ottiene una nuova sostanza di cui parleremo in seguito.

La sostanza raccolta sul filtro, lavata con acqua pura e seccata completamente fra carta subisce a 100^0 una leggiera perdita di peso; riscaldata rapidamente ad una temperatura di circa 300^0

da fumi bianchi i quali contengono vanadio; riscaldata invece adagio adagio a bagno d' aria si scompone gradualmente e lascia in fine un residuo di anidride vanadica che si purifica trattandola con acido nitrico.

L'analisi qualitativa dimostra la presenza del vanadio, del fluoro e dell'ammonio: l'analisi quantitativa dette i seguenti risultati:

I. gr. 0,6955 dettero gr. 0,4070 di anidride vanadica.

II. „ 0,8050 „ „ 0,4623 „ „

III. „ 0,9454 „ „ 0,5391 „ „

IV. „ 0,6412 scolorarono dopo riduzione con SO^2 cc. 40,5 di permanganato N/20.

V. „ 0,7071 dettero tanta amm. da saturare cc. 13,23 di ac. cloridrico N/2.

VI. „ 0,5340 dettero tanta amm. da saturare cc. 9,90 di ac. cloridrico N/2.

VII. „ 0,4768 dettero tanta amm. da saturare cc. 8,90 di ac. cloridrico N/2.

VIII. per gr. 0,1664 si impiegarono cc. 17,85 di ammoniaca N/20.

IX. „ „ 0,2079 „ „ 22,3 „ „

X. „ „ 0,4003 „ „ 42,7 „ „

XI. „ „ 0,2078 „ „ 22,1 „ „

XII. „ „ 0,4056 „ „ 43,6 „ „

XIII. „ „ 0,1805 „ „ 18,95 „ „

XIV. gr. 0,5653 calcinati con litargirio perdettero gr. 0,1422.

XV. „ 0,4527 „ „ „ „ „ 0,1144.

Da questi dati si ricava la formula seguente:

		limiti delle analisi	media
$2V = 102$	32,38	31,94—32,79	32,28
$4O = 64$	20,31	——	—
$5Fl = 95$	30,17	29,92—30,64	30,40
$3HN^4 = 54$	17,14	–––	16,78
$2VO^2Fl . 3NH^4Fl = 315$	100,00		
$3NH^3 + 1\frac{1}{2} H^2O =$	24,75	25,15—25,27	25,21

Le determinazioni I e XIII furono fatte con sostanza ottenuta scaldando a bagno maria la soluzione acquosa di $VO^2Fl . 3NH^4Fl$ e precisamente sulle prime porzioni che cristallizzavano; le determinazioni IV e V con la seconda porzione ricristallizzata dal-

l' acqua pura. Per le determinazioni III e IX si impiegò, senza ricristallizzarla, la sostanza ottenuta sciogliendo nell' acido fluoridrico il metavanadato ammonico ed aggiungendo la quantità voluta di fluoruro di ammonio; per tutte le altre la sostanza avuta con questo processo, ma ricristallizzata con acqua pura e lavata con acqua pura.

La formula da noi dedotta da un grande numero di analisi concordanti è assai diversa da quella che dà il Petersen per una sostanza, che ottiene concentrando a bagno maria la soluzione del fluossivanadato ammonico ottaedrico, e che, dalla descrizione data, sembra assai simile alla nostra, tranne per il colore che viene indicato come bianco (1). Petersen trova:

	I.	II.	calcolato per $HFl . 7NH^4Fl . 4VO^2Fl$
V	29,52	29,67	29,82
$7NH^4$	18,46	18,25	18,31
12Fl	32,48	33,13	33,13
$7NH^3 . 4H^2O$	—	27,40	27,75

È difficile il potere fare delle congetture sulla causa delle divergenze che sono assai gravi; certo non può trovarsi nei metodi analitici da lui impiegati, che sono buonissimi e che, in altri casi, condussero a numeri perfettamente concordanti coi nostri. Notiamo soltanto, così di passaggio, che non risulta aver egli depurato il suo prodotto mediante cristallizzazioni frazionate, e che il lavaggio fatto con acqua contenente una *goccia* di acido fluoridrico potrebbe aver prodotto alterazione. Certo è che impiegando frazioni ben purificate e di aspetto omogeneo non avemmo mai, per le diverse determinazioni, differenze maggiori di quelle che si osservano fra i numeri dati.

Del resto si comprende poco, data la formula del Petersen $HFl . 7NH^4Fl . 4VO^2Fl$, come si possa questo composto laminare formare dall'azione dell'acqua sopra l'ottaedrico $VO^2Fl . 3NH^4Fl$ e per di più cristallizzare inalterato dall' acqua pura. In generale quando l' acqua agisce sulle fluoanidridi suole portar via il fluoro e sostituire l'ossigeno, trasformare in fluossisali i fluosali, ma non

(1) " Vanadinet og. „ ecc., 125.

crediamo esista esempio in cui un fluossisale non contenente acido fluoridrico libero lo acquisti per l'azione dell'acqua pura.

La nostra formula spiega bonissimo l'azione dell'acqua che non farebbe che togliere il fluoruro d'ammonio

$$2(VO^2Fl . 3NH^4Fl) = 2VO^2Fl . 3NH^4Fl + 3NH^4Fl$$

senza alterare la fluoanidride, e si capisce benissimo come alla soluzione del composto laminare aggiungendo il fluoruro di ammonio si riottenga il composto ottaedrico come già aveva osservato il Baker (1) e si capisce anche benissimo che evaporando liberamente all'aria, la soluzione prima scaldata, del composto ottaedrico si ottengono dapprincipio le lamine e poi quando il fluoruro di ammonio viene ad accumularsi nel liquido, cristallizzi il composto ottaedrico. Nel corso di queste ricerche abbiamo avuto occasione di verificare che, scaldando a bagno maria la soluzione del fluossipovanadato ammonico ottaedrico $VOFl^2 . 3NH^4Fl$, si ottiene per raffreddamento il fluossipovanadato prismatico

$$VOFl^2 . 2NH^4Fl . H^2O \quad ,$$

ossia anche in questo caso l'acqua sottrae una parte del fluoruro d'ammonio; dalle ultime porzioni del liquido viene poi a cristallizzare il prodotto primitivo.

Sciogliendo il fluossivanadato ammonico ottaedrico nell'acido fluoridrico al 10 % e svaporando dolcemente a bagno maria si ottiene, per raffreddamento, il

Fluossivànadato ammonico aciculare $2VOFl^3 . 3NH^4Fl . H^2O$.

Cristallizza in prismi aciculari di colore appena giallognolo, che, quando sono secchi, hanno un aspetto sericeo: intacca il vetro immediatamente, ha odore di acido fluoridrico ed è decomposto prontissimamente dall'acido solforico. L'acqua pura lo scioglie ma dalle soluzioni acquose non si riottiene la stessa sostanza; l'acido fluoridrico lo scioglie, ma dalla soluzione si separano sostanze

(1) Liebig's Ann. CCII, 258.

tanto più povere di vanadio quanto più forte è l'acido fluoridrico impiegato. Questa osservazione del Baker (1) fu ampiamente da noi confermata e con successive cristallizzazioni e soluzioni fu ottenuto del fluoridrato di ammonio quasi scevro di vanadio. Vuoi per quest'azione dei solventi, vuoi perchè forse non è un solo il composto che si forma quando si scioglie nell'acido fluoridrico il fluossivanadato ammonico ottaedrico, l'ottenere una sostanza che dia numeri buoni all'analisi è assai difficile e questo spiega le divergenze fra le formole ammesse dai diversi sperimentatori. Noi stessi abbiamo avuto fra mano prodotti ottenuti seguendo la stessa via, e che pure davano numeri molto più diversi di quelli che si potevano attendere, tenuto conto degli errori sperimentali; e, ad onta di numerosissime esperienze, non saremmo giunti a fermarci sopra una formula che ci pare da ammettersi, se il caso non ci avesse fatto trovare un modo assai curioso di depurazione. I fluossivanadati ammonici hanno singolare tendenza ad arrampicarsi per le pareti dei recipienti che contengono le loro soluzioni e, tra essi, in modo ancora più spiccato la possiede quello che ora ci occupa. Abbandonando a sè una capsula di platino contenente la soluzione fluoridrica del fluossivanadato ammonico ottaedrico, a mano a mano che il liquido si evapora, si vede la sostanza disciolta salire su per le pareti, finchè arrivata agli orli si comincia a formare come una fioritura giallognola in forma di piccole sferette leggerissime, costituite da minuti cristalli aciculari, disposti radialmente. Togliendo questi aghetti a mano a mano che si formano e comprimendoli subito fra carta, senza lavarli con nessun solvente, si ottiene un prodotto, che dà all'analisi numeri abbastanza costanti:

I. gr. 0,7364 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 38,9 di permanganato N/10.

II. „ 0,9017 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 47,0 di permanganato N/10.

III. „ 0,5016 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 26,5 di permanganato N/10.

IV. „ 0,7312 ridotti con SO^2 mescolarono cc. 39,5 di permanganato N/10.

(1) Liebig's Ann. CCII, 260.

V. gr. 0,8168 dettero gr. 0,4047 di anidride vanadica che sciolta in H^2SO^4 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 43,6 di permanganato N/10.
VI. „ 0,5876 svolsero tanta amm. da saturare cc. 9,73 di ac. cloridrico N/2.
VII. „ 1,0495 svolsero tanta amm. da saturare cc. 16, 9 di ac. cloridrico N/2.
VIII. per gr. 0,2192 si impiegarono cc. 35,0 di ammoniaca N/20.
IX. „ „ 0,2021 „ „ 32,6 „ „
X. „ „ 0,3007 „ „ 47,5 „ „
XI. gr. 0,7302 arroventati con calce perdettero gr. 0,1927.

Da questi dati si ricava:

		limiti delle analisi	media
2V =102	27,06	26,58—27,76	27,16
2O = 32	8.48	——	—
9Fl =171	45,36	45,01—45,55	45,51
$3NH^4$= 54	14,33	14,49—14,90	14,69
H^2O = 18	4,77	——	—
$2VOFl^3 . 3NH^4Fl . H^2O$ =377	100,00		
$3NH^3 + 2\,{}^1/_2H^2O$=	25,46	26, 39	26,39

La sostanza scaldata a 100° perde gradatamente un poco del suo peso (più di quello che corrisponde all' acqua) e subisce una scomposizione profonda, abbandonando una parte del fluoro; riscaldata a bagno di aria, con precauzione, lascia un residuo di anidride vanadica.

Il Petersen descrive un sale che per la composizione non si allontana molto dal nostro e che egli prepara aggiungendo un *eccesso non troppo forte* di fluoruro di ammonio alla soluzione fluoridrica di anidride vanadica e concentrando: oppure sciogliendo il fluossivanadato ammonico ottaedrico a bagno maria in *poco* acido fluoridrico e lasciando raffreddare. Seguendo le sue indicazioni, che sono assai vaghe rispetto alla concentrazione e al rapporto fra le diverse sostanze, noi ottenemmo prodotti di composizione diversa; talvolta avemmo dei numeri che si avvicinano molto a quelli del Petersen, ma l' aspetto della sostanza non era tale da darci garanzia di perfetta purezza: d' altra parte non riuscimmo

a trovare le condizioni precise in cui essa si origina sempre con la identica composizione. La formula assegnata dal Petersen

$$(3HFl \,.\, 9NH^4Fl \,.\, 5VOFl^3)$$

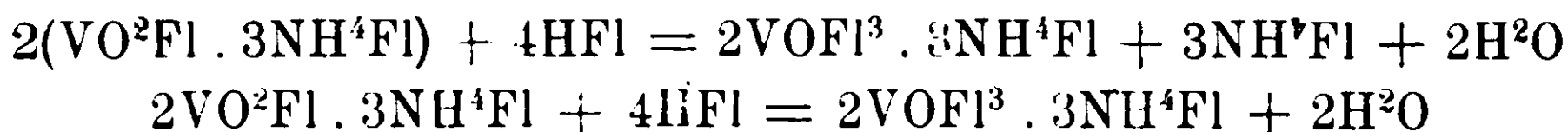
al composto ottenuto, come sopra si è detto, corrisponde ai seguenti valori che poniamo di confronto ai calcolati per la formula nostra:

$5V$ =	25,28	$2V$ =	27,06
$9NH^4$ =	15,97	$3NH^4$ =	14,38
$27Fl$ =	50,57	$9Fl$ =	45,36
$5O$ =	7,88	$2O$ =	8,47
$3H$ =	0,30	H^2O =	4,78
$3HFl \,.\, 9NH^4Fl \,.\, 5VOFl^3$ =	100,00	$2VOFl^3 \,.\, 3NH^4Fl \,.\, H^2O$ =	100,00
$9NH^3 + 6H^2O$ =	25,73	$3NH^3 + {}^1/_2H^2O$ =	25,46

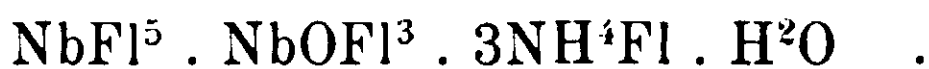
Comparando le due serie di valori noi troviamo che la differenza essenziale consiste nell'esigere la formula del Petersen una quantità maggiore di fluoro e di ammoniaca ed una minore quantità di vanadio; è da notarsi di più che il rapporto $NH^4 : Fl$ è nelle due formule identico; ora se ricordiamo quale sia l' azione, constatata dal Baker e confermata da noi, dell' acido fluoridrico sul fluossivanadato ammonico aciculare possiamo intendere facilmente come, lavandolo con tale acido anche diluito (non sappiamo di quanto) non sia improbabile venga esportata una piccola quantità di vanadio. Questa considerazione unita ai fatti sovraesposti potrebbe spiegare in qualche modo, le divergenze fra noi ed il Petersen.

Del resto lo diciamo quì una volta per sempre noi non intendiamo mettere in dubbio che i composti descritti dal Petersen possano esistere: ci limitiamo ad affermare che, seguendo le prescrizioni dell'autore, non sarà facile per alcuno l'ottenerli, almeno in quello stato di purezza indicato dalle sue analisi sempre esattissime; e saremo lieti se l'autore vorrà dare ulteriori indicazioni. Ma non possiamo però non osservare che la formula del Petersen è assai complicata in confronto della nostra che corrisponde benissimo al modo di genesi, vuoi che tu prepari il prodotto per zione dell'acido fluoridrico sul fluossivanadato ammonico ottaedrico,

vuoi che tu l'ottenga, come anche può farsi, per l'azione dell'acido fluoridrico sul fluossivanadato ammonico lamellare :

$$2(VO^2Fl\,.\,3NH^4Fl) + 4HFl = 2VOFl^3\,.\,3NH^4Fl + 3NH^4Fl + 2H^2O$$
$$2VO^2Fl\,.\,3NH^4Fl + 4HFl = 2VOFl^3\,.\,3NH^4Fl + 2H^2O$$

Di più è da notarsi che se lasciamo stare troppo fra carta questo composto aciculare si hanno dei numeri un poco più elevati (Determinazioni IV, V, VI).

Se si lasciano poco si ottengono invece numeri troppo piccoli; noi solevamo ritenere secca la sostanza quando ridotta in polvere non aderiva alla spatola di platino. Inoltre questi aghetti, che hanno splendore sericeo, stando all' aria si appannano e tutto ci autorizza ad ammettere che, anche a temperatura ordinaria, possano perdere una parte dell' acqua; in modo analogo a quello che si verifica secondo il Marignac per il fluo-fluossiniobato di ammonio (1).

$$NbFl^5\,.\,NbOFl^3\,.\,3NH^4Fl\,.\,H^2O \quad .$$

Anche il Baker descrive un fluossivanadato ammonico aciculare, che ottiene pure per azione di HFl sopra $VO^2Fl\,.\,3NH^4Fl$; ma trova, per le diverse operazioni, valori così diversi da confermare quello che noi abbiamo detto sulla facilità di ottenere dei miscugli, non potendosi imputare ad errori di analisi le forti differenze ottenute tra le singole determinazioni. Il Baker stesso lo riconosce, e mentre afferma che le analisi, quantunque non esatte, bastano, insieme all'aspetto di questo composto, a dimostrarlo diverso dall' ottaedrico e dal lamellare ne fissa la formula $3NH^4Fl\,.\,2VOFl^3$ per analogia con quello aciculare potassico che gli detti numeri migliori.

(1) Ann. Chim. Phys. VIII [4]. 41. Vedi anche la descrizione del fluossipertitanato ammonico aciculare $2TiO^2Fl^2\,.\,3NH^4Fl$ ottenuto da uno di noi. (Resoconti della R. Accademia dei Lincei, 1885).

Il Petersen ritiene che egli ed il Baker abbiano avuto fra le mani la sostanza e dà la seguente tabella :

	Baker						Petersen			
Vanadio	26,51	23,85	—	26,02	22,20	21,93	25,28	—	25.23	—
Ammonio	15,51	16,44	16.54	15,24	13,60	—	16,24	16,08	—	15,88
Fluoro	—	59,27	—	53,04	54,55	—	51,00	—	50,00	—
Calcinazione con PbO.	—	27,55	—	—	—	—	—	—	26,09	—

aggiungendo che, ad eccezione dei valori per il fluoro, sui quali, come fu detto, non si può avere alcuna fiducia, la maggior parte dei numeri concordano passabilmente bene (*taalelig godt*) (1) con quelli del Baker; e nella riproduzione tedesca della sua Memoria danese rincara vieppiù la dose , affermando che gli stessi numeri concordano benissimo (*ganz gut*) (2); dal che emerge come basti talvolta cambiar lingua per mutar idea e rendere anche più inesatto un apprezzamento, che peccava già di poco rigore, non potendo, innanzi tutto, una serie di analisi accordarsi con un' altra, i cui termini non si accordano punto fra loro.

Fluossivanadato potassico lamellare $2VO^2Fl . 3KFl$.

È stato ottenuto seguendo le indicazioni di Baker che preparò questo composto sciogliendo a caldo l'anidride vanadica nella soluzione di fluoridrato potassico. Noi facemmo reagire le due sostanze nel rapporto stechiometrico e per rendere più facile l'attacco aggiungemmo una piccola quantità di acido fluoridrico — 1 cc. di acido distillato per 100 cc. di liquido. Si deponeva il composto, che veniva ricristallizzato dall' acqua , raccolto , lavato e seccato fra carta. Esso si presenta in laminette giallognole, di splendore madreperlaceo, si scioglie nell' acqua colorando in giallo intenso; attacca poco il vetro, ed è attaccato con difficoltà dall'acido sol-

(1) " Vanadinet og. „ ecc. pag. 133.
(2) Journ. prakt. Chem. (N. F) XL, 290.

forico; non si altera in presenza dell'aria quando è perfettamente seccato sull' acido solforico; non perde di peso a 100° e neppure calcinato con calce viva:

gr. 0,6822 riscaldati per tre ore a 100° perdettero gr. 0,0021.

gr. 0,7625 mescolati con calce ed arroventati perdettero gr. 0,0036.

Quando si scalda al rosso scuro si fonde e sviluppa acido fluoridrico; riscaldato con acido nitrico, a bagno di aria, lascia un residuo di $2V^2O^5 . 3K^2O$.

Coll' analisi qualitativa si trova in questa sostanza il vanadio, il potassio ed il fluoro; all'analisi quantitativa si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,6822 dettero per trattamento con HNO^3 gr. 0,5806 di residuo.
II. „ 0,4716 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 24,7 di permanganato N/10.
III. „ 0,0600 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 50,4 di permanganato N/10.
IV. „ 0,5229 ridotti con SO^2 scolorarono cc. 27,75 di permanganato N/10.
V. „ 1,0269 dettero gr. 0,7030 di K^2SO^4.
VI. Per gr. 0,1850 si impiegarono cc. 16,4 di ammoniaca N/20.
VII. „ „ 0,1886 „ „ 16,9 „ „
VIII. „ „ 0,4469 „ „ 39,35 „ „
IX. „ „ 0,2904 „ „ 25,40 „ „

Da questi dati si calcola:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	media
2V=102	27,00	—	26,71	26,77	27,05	—	—	—	—	—	26,86
4O= 64	16,93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6Fl= 95	25,39	—	—	—	—	—	25,26	25,53	25,09	24,92	25,20
3K=117	30,68	—	—	—	—	30,60	—	—	—	—	30,69
$2VO^2Fl.3KFl$=378	100,00										
$2V^2O^5.3K^2O$ %	85,44	85,11	—	—	—	—	—	—	—	—	85,11

Il Baker dà a questo sale la formula $6KFl.V^2O^5.2VOFl^3+2H^2O$; però le sue analisi non vanno molto d'accordo con questa; infatti egli trova in media 27,18 % di vanadio (calc. 25,18) e 29,64 % di potassio (calc. 28,78) avvicinandosi piuttosto alle nostre determinazioni: per il fluoro trova, come al solito, cifre troppo ele-

vate. Le determinazioni dell'acqua vanno d' accordo con la teoria ed il Petersen, che, come noi, ha riscontrato anidro il sale sopra descritto, ritiene che il Baker abbia analizzato la sostanza non ancora ben secca (1).

Del resto questo è il solo fluossivanadato potassico per cui le nostre analisi coincidano con quelle del Petersen. Noi abbiamo ripetute le altre sue esperienze seguendo esattamente le norme da lui indicate: ma ottenemmo dei numeri che, pure oscillando intorno ai suoi, se ne allontanano alquanto, e in senso diverso, nelle diverse preparazioni, senza che ci fosse dato di trovarne le cause.

Egli dice che aggiungendo all' anidride vanadica sciolta in uu eccesso di acido fluoridrico una soluzione di fluoridrato di potassio, si ottiene un precipitato bianco, cristallino, abbondante; filtrandolo *subito* e seccandolo completamente all' aria si hanno all'analisi ottimi numeri per la formula $2KFl \cdot VOFl^3$.

Infatti egli trova:

	I.	II.	III.	calcolato per $VOFl^3 \cdot 2KFl$
V	21,01	21,28	20,95	21,33
Fl	—	39,31	—	39,80
K^2	—	32,20	—	32,20
$^1/_2$ $(2K^2O \cdot V^2O^5)$	—	77,13	—	—

Noi abbiamo ripetuto più volte queste esperienze, ma si ottennero risultati poco costanti, che oscillano per il vanadio da 20 a 22,5 $^0/_0$ e per il fluoro da 37,5 a 40,8 $^0/_0$.

Il Petersen aggiunge che nel liquido filtrato dal precipitato ottenuto si forma un' altra sostanza $4KFl \cdot VFl^5 \cdot VFl^3$ di cui dà esattissime analisi; noi pure l'ottenemmo ma talvolta pel vanadio avemmo numeri superiori, invece che inferiori a quelli dell' altro composto, come esigerebbe la teoria. Ma, prescindendo da questo, non arriviamo a comprendere come possa riuscire così facile e netta la separazione di questi composti che si formano successivamente: perchè o si filtra troppo presto ed avremo il $2KFl.VOFl^3$ puro, ma poi il $4KFl \cdot VFl^5 \cdot VOFl^3$ verrà mischiato con questo; o attenderemo troppo ed avremo il primo mischiato al secondo.

(1) " Vanadinet og. „ ecc., pag. 138.

Non nuovi allo studio dei fluosali riconosciamo le difficoltà gravi che presentano i fluossivanadati, sia perchè si formano in miscela, sia perchè nell'essiccarsi cambiano di composizione come dimostrano all'evidenza le ricerche all'uopo istituite dal Petersen; avremmo perciò desiderato che la descrizione del modo di operare fosse più minuta e tale da servire meglio di guida per ottenere buoni risultati. Se nonchè, volendo pur dare alle nostre ricerche un significato puramente qualitativo, non sembrandoci ben fatto scegliere quelle tra le nostre analisi che si accordano a vedute aprioristiche, e scartarne altre senza speciale motivo, noi conveniamo col Petersen quando dice che tende a formarsi, in soluzione fluoridrica, il composto $VFl^5 . 2KFl$, il quale si va gradualmente scomponendo; ma noi non sapemmo trovare le condizioni, in cui tale scomposizione si arresta *sempre* ad un punto fisso, condizioni da lui felicemente rinvenute, ma non così felicemente, ci sembra, descritte. Certo l'esistenza del composto $VOFl^3 . 2KFl$ può supporsi, anche colla scorta delle nostre esperienze, ma i limiti tra cui variano le nostre analisi sono troppo estesi per poterla affermare con sicurezza. Inoltre il composto $HFl . 3KFl . VOFl^3$ (1) che il Petersen prepara sciogliendo nell'acido fluoridrico il $2KFl . VOFl^3$ ed il $4KFl . VFl^5 . VOFl^3$ e scaldando a bagno maria fu da noi pure ottenuto, almeno a giudicarne dall'aspetto e dal modo generale di comportarsi; ma, mentre le nostre analisi confermano il rapporto 2V : 3K, danno per il fluoro delle cifre che differiscono sensibilmente in meno dalle calcolate.

Sciogliendo a caldo nell'acido fluoridrico distillato il composto $2VO^2Fl . 3KFl$ si ottiene per raffreddamento un sale aciculare che ha l'aspetto del precedente e dà all'analisi numeri assai simili a quelli calcolati per $HFl . 3KFl . 2VOFl^3$, solo che anche in questo caso il fluoro è alquanto al disotto. Da un campione di sostanza conservata per lungo tempo ottenemmo per il fluoro numeri anche molto più bassi e invece avemmo un valore quasi doppio del calcolato, per la perdita di peso mediante arroventamento con calce:

I. gr. 1,0616 scolorarono cc. 46,45 di permanganato potassico N/10.
II. „ 0,3709 „ „ 16,8 „ „ „

(1) " Vanadinet og. „ ecc., pag. 104.

III. „ 0,7700 perdettero arroventati con calce gr. 0,0323.
IV. Per gr. 0,1960 si impiegarono cc, 27,2 di ammoniaca N/20.
Da cui si ricava :

	I.	II.	III.	IV.	calcolato per $2VOFl^3.3KFl+H^2O$
V	22,81	23,1	—	—	23,18
Fl	—	—	—	39,55	38,86
H^2O	—	—	4,19	—	4,09

Senza dare a queste cifre maggiore importanza di quello che meritino noi concludiamo che un' interpretazione rigorosa delle nostre ricerche ci conduce ad ammettere come ben dimostrata la esistenza del fluossivanadato potassico lamellare, e il rapporto 2V : 3K (1) nel fluossivanadato aciculare che si ottiene sciogliendo il primo nell'acido fluoridrico. In quanto ai composti $2KFl.VOFl^3$ e $4KFl.VFl^5.VOFl^3$ non crediamo sia facile, seguendo le indicazioni del Petersen, ottenerli così puri da avere sempre numeri costanti come egli ha ottenuti e come si richiede per poter ammetterli con sicurezza.

Fluossivanadato di sodio. $VOFl^3.VO^2Fl.3NaFl.H^2O$ (?) .

Il Petersen ha tentato invano di preparare il fluossivanadato di sodio; tanto aggiungendo ad una soluzione di fluoruro di sodio una soluzione fluoridrica di acido vanadico, quanto neutralizzando con soda caustica una soluzione di acido vanadico fatta con eccesso di acido fluoridrico, ha potuto avere per evaporazione soltanto fluoruro di sodio e, portando a secchezza, un residuo rosso bruno solubile (2). Come al solito, l'autore precisa poco le condizioni in cui si è messo e specialmente le quantità relative delle sostanze adoperate. Noi abbiamo ripetute queste esperienze e, dopo qualche tentativo, siamo giunti ad ottenere un fluossivanadato di sodio nel modo seguente : si scioglie nell'acido fluoridrico distillato il carbonato di sodio e l' anidride vanadica nel rapporto 2V : 3Na e si svapora la soluzione a bagno maria fino a che 10 grammi di anidride vanadica si trovino in circa 100 cc. di liquido

(1) Liebig's Ann. CCII, 257.
(2) “ Vanadinet og. „ ecc., 127.

e si abbandona a sè. A seconda della temperatura dell' ambiente si ha una maggiore o minore quantità di sostanza che si separa allo stato di polvere cristallina, dopo qualche giorno si decanta il liquido e si abbandona di nuovo a sè; allora si vedono formarsi, col tempo, dei prismi tabulari, abbastanza voluminosi, bianco giallognoli. Questi, estratti dal liquido, seccati rapidamente fra carta, polverizzati e rimessi di nuovo fra carta fino a completo essiccamento, possono servire per l' analisi. Si deve notare però che, durante l' essiccamento, la sostanza si altera ed assume un colore verdognolo, intanto che si avverte l' odore di acido fluoridrico. Non vi è dubbio che il fluossisale ottenuto è ben definito ma la sua facile alterabilità impedisce di avere buoni numeri nelle analisi che noi riferiamo, attribuendo ad esse un significato qualitativo più che quantitativo:

	trovato	calcolato per $VO^2Fl . VOFl^3 . 3NaFl + H^2O$
V	26,88	27,57
Fl	25,34	25,94

Fluossivanadato di zinco $VO^2Fl . ZnFl^2 . 7H^2O$.

Il Baker allo scopo di ottenere un fluossivanadato di zinco comparabile col fluossiniobato di Marignac $NbOFl^3 . ZnFl^2 . 6H^2O$ disciolse nell' acido fluoridrico l' acido vanadico ed il carbonato di zinco nelle volute proporzioni. Per svaporamento del liquido ottenne cristalli gialli, duri, a cui dette la formula

$$ZnFl^2 . ZnO . 2VOFl^3 . 14H^2O .$$

Il Petersen fece rimarcare che i dati analitici del Baker coincidevano meglio colla formula $ZnFl^2 . VO^2Fl . 7H^2O$ e suppose che questa fosse la vera (1). Noi abbiamo voluto verificare con l' esperienza l' ipotesi del Petersen, che risultò giustissima, come dimostrano le segnenti determinazioni:

I. Per gr. 0,1143 si impiegarono cc. 7,15 di ammoniaca N/20.
II. „ „ 0,139 „ „ 8,5 „ „

(1) " Vanadinet og. „ ecc., pag. 139.

III. gr. 1,0124 trattati con acido nitrico lasciarono un residuo di gr. 0,5174 che ridotto con SO^2 scolorò cc. 29,7 di permanganato potassico N/10.

	I.	II.	III.	calcolato per $VO^2Fl . ZnFl^2 . 7H^2O$
V	—	—	14,97	15,41
Fl	17,82	17,42	—	17,22
$V^2O^5 . ZnO$	—	—	51,10	51,93

Questo sale è solubilissimo nell' acqua, cristallizza in prismi duri, trimetrici (non monoclini come crede il Baker) che all' aria si alterano rapidamente, coprendosi di una pellicola rossastra.

Fluossipovanadati.

La soluzione di anidride vanadica nell'acido fluoridrico, ridotta col polo negativo della pila, diviene azzurra e, regolando il passaggio della corrente, si può avere tutto il vanadio nella forma VX^4. Il liquido concentrato per evaporazione sulla calce viva dà uno sciroppo da cui si separano dei cristalli deliquescenti, che è impossibile depurare in modo da avere analisi attendibili.

Il Petersen ebbe gli stessi risultati negativi studiando la soluzione fluoridrica di biossido di vanadio, ottenuto col metodo di Berzelius, ed ammette, in via di ipotesi, che si formi il composto $VOFl^2 . XH^2O$ non escludendo che in presenza di un forte eccesso di acido fluoridrico possa aversi anche il VFl^4.

Il primo fluossipovanadato descritto con esattezza fu quello di Baker $VOFl^2 . 2NH^4Fl . H^2O$.

Tentammo di togliere dalla fluoanidride l'ossigeno per ottenere un fluosale allo scopo di compararlo con quelli dati da altri elementi, la cui forma limite è RX^4, ma non riuscimmo; anche dall'acido fluoridrico fumante, caldo, esso si separa inalterato, come si riconosce dall' aspetto dei cristalli e dalla loro analisi; infatti una determinazione di vanadio dette 26,0 (calc. 25,88).

Se alla soluzione azzurra di questo composto si aggiunge fluoruro di ammonio si ottiene un precipitato cristallino, pure azzurro, che è costituito da

Fluossipovanadato ammonico ottaedrico $VOFl^2 . 3NH^4Fl$

Questo sale dapprima descritto da noi e più tardi dal Petersen (1) si può ottenere, oltre che col processo accennato, anche coi seguenti:

1° Riducendo col polo negativo di una pila elettrica il metavanadato ammonico, acidificato con acido fluoridrico e addizionato di fluoruro di ammonio. Dopo qualche ora il liquido diviene azzurro e quindi comincia a deporsi una polvere cristallina, pure azzurra.

2° Riducendo la soluzione fluoridrica di acido vanadico mediante l'alcool ed aggiungendo poi fluoruro d'ammonio. Se questo è in forte eccesso si ha subito un precipitato cristallino azzurro; se di poco superiore a quanto esige il rapporto $V : 3NH^4$ il liquido si mantiene limpido, ma, per evaporazione spontanea, lascia deporre l'ipofluossivanadato ammonico ottaedrico in cristalli ben definiti. I cristalli, che si depongono in principio, sono azzurri, poi celesti, poi verdi; l'acqua madre si fa d'un verde sempre più chiaro e finalmente gialla e allora si separa il fluossivanadato ammonico ottaedrico già descritto.

3° Sciogliendo nell'acido fluoridrico diluito il metavanadato ammonico, riducendo con anidride solforosa, neutralizzando con ammoni ca il liquido azzurro e aggiungendo fluoruro di ammonio.

In qu lunque modo ottenuta, questa sostanza si raccoglie sul filtro, si lava con pochissima acqua, si spreme fortemente tra carta bibula e quindi si scioglie di nuovo. Dalla soluzione si separano da principio dei prismi monoclini (sale di Baker) e poi si formano cristalli piccoli, splendenti di colore azzurro, che hanno la forma di ottaedri regolari, talvolta modificati dalle faccie del cubo (vedi pag. 67) solubili nell'acqua, insolubili nella soluzione di fluoruro d'ammonio. A 100° non si alterano, riscaldati fortemente si scompongono dando fumi e lasciano un residuo bruno.

Coll'analisi qualitativa si riscontra in essi il vanadio, il fluoro, l'ammonio; all'analisi quantitativa dettero i seguenti risultati:

(1) " Vanadinet og. " ecc., p. 73.

I. gr. 0,3617 decolorarono cc. 16,5 di permanganato potassico N/10.
II. „ 0,2855 decolorarono cc. 13,27 di permanganato potassico N/10.
III. „ 0,4567 decolorarono cc. 21,43 di permanganato potassico N/10.
IV. „ 0,5214 decolorarono cc. 23,82 di permanganato potassico N/10.
V. „ 0,2836 decolorarono cc. 12,87 di permanganato potassico N/10.
VI. „ 0,3843 saturarono cc. 10,39 di acido cloridrico N/2.
VII. „ 0,2000 „ „ 5,5 „ „ „
VIII. Per gr. 0,2763 si impiegarono cc. 42,5 di ammoniaca N/20.
XI. „ „ 0,2541 „ „ 40,15 „ „

Da questi numeri si ricava :

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	media
V = 51	23,62	23,26	23,69	23,93	23,29	23,14	—	—	—	—	23,49
O = 16	7,40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fl^5 = 95	43,98	—	—	—	—	—	—	—	43,83	45,03	44,43
$3NH^4$ = 54	25,00	—	—	—	—	—	24,33	24,75	—	—	24,54
$VOFl^2 . 3NH^4Fl$ = 216	100,00										

Sciogliendo l' ipofluossivanalato ammonico ottaedrico nell' acido fluoridrico caldo si ottengono, dopo qualche tempo, dei primi moclini, trasparenti che analizzammo.

I. gr. 0,3105 decolorarono cc. 16,03 di permanganato N/10.
II. „ 0,3025 „ „ 15,54 „ „

Ossia in 100 parti :

	I.	II.	calcolato per $VOFl^2 . 2NH^4Fl . H^2O$ (sale di Baker)
V	26,33	26,19	25,88

Fluossipovanadato potassico $VOFl^2 . 2KFl$.

Trattando con fluoridrato potassico la soluzione di metavana-

dato ammonico ridotta con SO^2, si ottengono, per svaporamento del liquido azzurro, delle croste cristalline azzurro-celesti. La loro depurazione non è facile; le analisi perciò oscillano alquanto:

I. gr. 0,4377 decolorarono cc. 19,80 di permanganato N/10.
II. „ 0,2818 „ „ 12,77 „ „
III. Per gr. 0,2144 si impiegarono cc. 25,50 di ammoniaca N/20.
IV. „ „ 0,2504 „ „ 28,95 „ „

Da questi dati si calcola:

			I.	II.	III.	IV.	media
V =	51	23,09	23,06	23,11	—	—	23,08
O =	16	7,24	—	—	—	—	—
Fl^4 =	76	34,38	—	—	34,02	32,95	33,48
K^2 =	78	35,29	—	—	—	—	—
$VOFl^2 . 2KFl$ =	221	100,00					

Il Petersen descrive un fluossipovanadato della formola $7KFl.3VOFl^3$, che si ottiene aggiungendo un eccesso di fluoruro di potassio ad una soluzione fluoridrica di biossido di vanadio. Aggiungendo invece il fluoruro di potassio ad una soluzione contenente un eccesso di fluoruro di vanadio egli ottiene un altro composto a cui attribuisce la formula $VOFl^2 . 2KFl$; e questo, anche per i caratteri, coincide perfettamente col nostro, che descrivemmo già nella più volte citata Nota preliminare.

Il Petersen descrive anche un fluossipovanadato di sodio

$$8NaFl . 3VOFl^2 . 2H^2O$$

che egli prepara come il sale di potassio $7KFl . 3VOFl^2$, al quale somiglia. Noi trattando con fluoruro di sodio in eccesso la soluzione di fluoruro di vanadio avemmo delle croste cristalline la cui composizione oscillava assai.

Fluossipovanadato di zinco $VOFl^2 . ZnFl^2 . 7H^2O$.

Questo composto l'abbiamo preparato noi la prima volta riducendo col polo negativo della pila una soluzione fluoridrica di acido vanadico e ossido di zinco fatta nel rapporto V : Zn. Il liquido giallo dapprima diveniva verde per riduzione, poi azzurro e, se era abbastanza concentrato, deponeva dei cristalli prismatici di forma simile a quella del fluossivanadato di zinco, trasparenti, di un bel colore azzurro. Questi sono solubili nell'acqua a freddo; al bollore si scompongono parzialmente; la presenza dell'acido fluoridrico impedisce tale scomposizione, per cui si può purificare ricristallizzandoli dall'acido fluoridrico diluito. Le soluzioni sono di colore azzurro, ed all'aria si ossidano, ma con molta lentezza: acidificate con acido solforico riducono il permangato potassico. I cristalli scaldati a 100° non perdono completamente l'acqua; infatti gr. 1,0334 perdettero a 100° soltanto 0,3346 ossia 32,37 % (calcolato per $VOFl^2 . ZnFl^2 . 7H^2O$—37,72) la perdita corrispondente a $6H^2O$ sarebbe 32,33 %. Col perdere dell'acqua il sale si scolora e, quando viene messo di nuovo a contatto dell'acqua, si ricombina riprendendo il suo colore e riscaldandosi. Trattato con acido nitrico si scioglie ossidandosi mentre si sviluppa biossido di azoto; portando a secchezza il liquido si elimina tutto il fluoro e rimangono come residuo gli elementi del pirovanadato di zinco ($V^2O^5 . 2ZnO$).

I. gr. 1,0334 trattati con acido nitrico dettero gr. 0,5368 di residuo che, sciolto e ridotto con SO^2 scolorò cc. 31 di permanganato potassico N/10.

II. „ 0,7195 scolorarono cc. 21,7 di permanganato potassico N/10.

III. „ 0,4341 dettero gr. 0,1632 di acqua.

IV. „ 0,4157 „ „ 0,1588 „

V. „ 0,2190 si impiegarono cc. 17,6 di ammoniaca N/20.

VI. „ 0,3047 „ „ 25,1 „ „

Da questi dati si calcola:

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	media
V = 51	15,27	15,29	15,38	—	—	—	—	15,38
O = 16	4,79	—	—	—	—	—	—	—
Fl^4 = 76	22,76	—	—	—	—	22,90	23,47	23.18
Zn = 65	19.46	—	—	—	—	—	—	—
$7H^2O$ = 126	37,72	—	—	37,59	38,20	—	—	37,89
$VOFl^2 . ZnFl^2 . 7H^2O$ = 334	100,00							
$V^2O^5 . 2ZnO$ % =	51,49	51,94	—	—	--	—	—	51,94

Questo fluossisale contiene dunque lo stesso numero di atomi del fluossivanadato di zinco, col quale è probabilmente isomorfo, come diremo in seguito.

Anche il cadmio dà $VOFl^2 . CdFl^2 . 7H^2O$ che si prepara come il composto, ora descritto, di zinco ed ha gli stessi caratteri generali.

Fluossiporanadato di Cobalto $VOFl^2 . CoFl^2 . 7H^2O$ (1).

Si ottiene sciogliendo a caldo l'anidride vanadica nell'acido fluoridrico, aggiungendo al liquido una quantità di carbonato di cobalto, un poco minore della calcolata per il rapporto V : Co, e filtrando. Si riduce la soluzione col polo negativo della pila e, quando è diventata bleu intensa, si filtra di nuovo e si concentra a cristallizzazione. Si ottengono così dei bei cristalli prismatici che hanno lo stesso abito di quelli del fluossipovanadato di zinco; sono verdi bottiglia per trasparenza, violacei per riflessione; la loro polvere è rosea; la soluzione in acqua acidulata con acido fluoridrico è bleu intensa, in acqua pura tende al roseo. Alla temperatura di 60° non ha perduto ancora di peso, a 80° comincia a perdere acqua finchè a circa 160° rimane anidro, diventando completamente bruno.

Coll'analisi qualitativa si riscontra in questo composto il vanadio, il fluoro, il cobalto e l'acqua; l'analisi quantitativa ha dato i seguenti risultati:

(1) Questo composto e l'altro di nichelio sono stati ottenuti ed analizzati dal dott. Ugo Alvisi, al quale siamo lieti di esprimere i nostri ringraziamenti per l'intelligente collaborazione.

I. gr. 0,4728 di sostanza dettero gr. 0,1855 di acqua.
II. „ 0,4945 di sostanza scolorarono cc. 15,3 di permanganato potassico N/10.
III. „ 0,4847 di sostanza scolorarono cc. 15,0 di permanganato potassico N/10.
IV. „ 0,6302 trattati con acido nitrico dettero gr. 0,3193 di residuo.
V. Per gr. 0,2184 si impiegarono cc. 18,1 di ammoniaca N/20.

Da questi numeri si calcola :

		I.	II.	III.	IV.	V.	media
V = 51	15,55	—	15,77	15,78	—	—	15,77
O = 16	4,88	—	—	—	—	—	—
Fl^4 = 76	23,19	—	—	—	—	23,61	23,61
Co = 59	17,98	—	—	—	—	—	—
$7H^2O$ = 126	38,41	39,28	—	—	—	—	39,29
$VOFl^2 . CoFl^2 . 7H^2O$ = 328	100,00						
$V^2O^5 . 2CoO$ =	50,0	—	—	—	50,6	—	50,6

Fluossipovanadato di nickel $VOFl^2 . NiFl^2 . 7H^2O$.

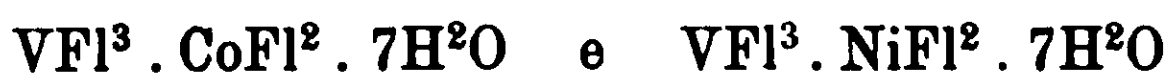
Si ottiene come il sale precedente in bei cristalli verdi ; la soluzione fluoridrica è verde celeste. Al calore si comporta come il composto di cobalto ed all'analisi quantitativa dette i seguenti risultati :

I. gr. 0,4003 dettero gr. 0,1573 di acqua.
II. „ 0,3943 scolorarono cc. 12,0 di permanganato potassico N/10.
III. „ 0,5264 „ „ 16,0 „ „ „
IV. „ 0,3820 „ „ 11,6 „ „ „
V. Per gr. 0,2312 si impiegarono cc. 19,1 di ammoniaca N/20.

Da questi dati si calcola :

		I.	II.	III.	IV.	V.	media
$V = 51$	15,55	—	15,52	15,50	15,49	—	15,50
$O = 16$	4,88	—	—	—	—	—	—
$Fl^4 = 76$	23,18	—	—	—	—	23,54	23,54
$Ni = 59$	17,98	—	—	—	—	—	—
$7H^2O = 126$	38,41	39,29	—	—	—	—	39,29
$VOFl^2 . NiFl^2 . 7H^2O = 328$	100,00						

Il sale di nickel e quello di cobalto sono isomorfi fra di loro e possono anche cristallizzare in miscela nello stesso cristallo ; li abbiamo preparati per compararli ai fluossivanaditi corrispondenti

$$VFl^3 . CoFl^2 . 7H^2O \quad e \quad VFl^3 . NiFl^2 . 7H^2O$$

ottenuti dal Petersen e su questa comparazione torneremo in seguito.

Fluovanaditi.

Il Petersen ha studiato largamente questi composti e rimandiamo al suo lavoro per le opportune notizie (1).

Egli ha ottenuto il trifluoruro di vanadio idrato in romboedri e con la formula $VF^3 . 3H^2O$, poi una serie di fluovanaditi che ha accuratamente studiati. Tra questi noi abbiamo ripetuto la preparazione dei seguenti :

$$VFl^3 . 3NH^4Fl$$
$$VFl^3 . 2NH^4Fl + H^2O$$
$$VFl^3 . CoFl^2 + 7H^2O$$
$$VFl^3 . NiFl^2 + 7H^2O$$

confermando così l' esattezza delle indicazioni del Petersen. Credemmo poi opportuno di preparare il fluovanadito di cadmio e di zinco.

(1) " Vanadinet og. „ ecc., pag. 23 e seguenti.

Fluovanadito di zinco $VFl^3 . ZnFl^2 . 7H^2O$.

Se, quando si prepara il fluossipovanadato di zinco, si fa durare troppo l' azione della corrente elettrica, il liquido azzurro si fa verde e può aversi anche precipitazione di zinco metallico. Il liquido verde concentrato depone croste cristalline o cristalli minuti, lucenti di un bel colore verde smeraldo ; questi cristalli si sciolgono poco nell' acqua dando un liquido celeste che a poco alla volta diviene azzurro; con l'acqua calda si scompongono, se invece di acqua si impiega acido fluoridrico l' ossidazione si fa meno rapidamente. In ogni modo non si può determinare con esattezza il potere riducente col permanganato potassico, perchè nell'atto della soluzione una piccola parte del vanadio passa sempre dalla forma VX^3 alla forma VX^4 e si ottengono quindi dei numeri alquanto inferiori ai calcolati , ma non tali da non permettere di stabilire il tipo di combinazione. Così :

gr. 0,6022 sciolti nell'acqua acidulata con acido solforico ridussero cc, 32,1 di permangato N/10.

Da cui si ha per 100 parti :

		calcolato per $VFl^3 . ZnFl^2 . 7H^2O$
Ossigeno assorbito	4,26	4,75

Questo composto è idrato, ma l'acqua non può determinarsi con la perdita di peso al riscaldamento ; in contatto dell' aria si ha un'ossidazione parziale; a 100° perde la maggior parte dell'acqua.

L' acido nitrico ossida energicamente il fluovanadito di zinco sviluppando biossido d'azoto.

L'analisi dette i seguenti risultati :

I. gr. 0,4186 dettero gr. 0,1582 di acqua.

II. „ 0,6922 trattati con HNO^3 dettero gr. 0,3540 di residuo, il quale sciolto e ridotto con SO^2 decolorò cc. 20,05 di permanganato N/10.

III. „ 0,6503 trattati HNO^3 dettero gr. 0,3306 di residuo.

IV. „ 0,6021 ossidati e successivamente ridotti con SO^2 decolorarono cc. 17,8 di permangato potassico N/10.

V. Per gr. 0,2063 si impiegarono cc. 19,8 di ammoniaca N/20.

VI. „ „ 0,2153 „ „ 21,0 „ „

Da questi dati si calcola :

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	media
$V = 51$	15,13	—	14,77	—	15,07	—	—	14,92
$Fl^5 = 95$	28,10	—	—	—	—	27,35	27,79	27,57
$Zn = 65$	19,29	—	—	—	—	—	—	—
$7H^2O = 126$	37,39	37,79	—	—	—	—	—	37,79
$VFl^3\ ZnFl^2 . 7H^2O = 337$	100,00							
$V^2O^5 . 2ZnO =$	51 03	—	51,13	50,83	—	—	—	50,98

Fluovanadito di cadmio $VFl^3 . CdFl^2 . 7H^2O$.

Si ottiene come la sostanza antecedente ; è verde , pochissimo solubile nell' acqua e la soluzione si ossida iu contatto dell' aria; scaldato a 100° perde di peso , contiene acqua , che non si può determinare per riscaldamento in presenza dell'aria, attesa l'ossidazione parziale che subisce.

I. gr. 0,3814 ossidati e successivamente ridotti con SO^2 scolorarono cc. 9,9 di permanganato N/10.

II. „ 0,6156 con HNO^3 dettero gr. 0,3487 di residuo.

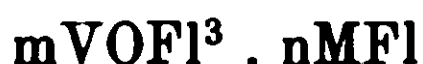
III. Per gr. 0,1884 si impiegarono cc. 16,3 di permanganato N/10.

Da cui si calcola :

		I.	II.	III.
$V = 51$	13,28	13,24	—	—
$Fl^5 = 95$	24,74	—	—	24,65
$Cd = 112$	29,17	—	—	—
$7H^2O = 126$	32,81	—	—	—
$VFl^3 . CdFl^2 . 7H^2O = 384$	100,00			
$V^2O^5 . 2CdO =$	57,03	—	56,64	—

Conclusioni.

Fluosali di vanadio puri, corrispondenti alla forma VX^5, finora non furono ottenuti : i fluossisali studiati possono riferirsi a due tipi diversi :

$$mVO^2Fl . mMFl$$
$$mVOFl^3 . nMFl$$

Per il niobio conosciamo un solo composto, in cui si possa ammettere la fluossianidride NbO^2Fl — quello preparato da Krüss e Nilson per azione dell' acqua bollente sul fluossiniobato potassico normale (1); per il tantalio non ne conosciamo alcuno, essendo da referirsi per il sale di Marignac $4KFl . 2TaFl^5 . Ta^2O^5$ la formula dei precitati autori $KFl . TaOFl^3$ (2) a quella del Petersen $4KFl . 3TaOFl^3 . TaO^2Fl$. Nella nostra Nota preliminare *sui composti fluorurati del vanadio* scrivevamo queste precise parole : " Comparando il fluossivanadato ammonico ottaedrico ($VO^2Fl . 3NH^4Fl$) col fluossiniobato ($NbOFl^3 . 3NH^4Fl$) e col fluossitantalato ($TaOFl^3 . 3NH^4Fl$), mentre si scorge un'analogia per il numero di molecole combinate con la fluossianidride e per la forma cristallina, si nota una differenza nella composizione delle fluossianidridi stesse, le quali, pur mantenendosi nella stessa forma limite, contengono un numero di atomi diverso. Questo divario nella composizione può mettersi in rapporto con la crescente facilità, con cui tende ad accumularsi il fluoro nelle fluossianidridi degli omologhi superiori del vanadio. I fluossiniobati potassico e ammonico normali (cioè quelli che si formano più comunemente) sono $NbOFl^3 . 2KFl$, $NbOFl^3 . 2NH^4Fl$, mentre il tantalio dà, in corrispondenza, i fluotantalati $TaFl^5 . 2KFl$, $TaFl^5 . 2NH^4Fl$ ". Noi avevamo così nettamente indicato la graduale e regolare variazione tra il vanadio, il niobio ed il tantalio ($V = 51$, $Nb = 94$, $Ta = 182$); nulla abbiamo da modificare adesso dopo lo studio più completo dell'argomento. Le piccole quantità di acido fluoridrico,

(1) Berl. Ber. XX, 1689.
(2) Ibid., 1691.

che non impediscono la formazione di VO^2Fl, bastano a trasformare NbO^2Fl in $NbOFl^3$ e $TaOFl^3$ in $TaFl^5$; e l'acqua calda, che cambia così facilmente il $VOFl^3$ in VO^2Fl, agisce lentamente sul $NbOFl^3$ e sul $TaFl^5$ per dare NbO^2Fl e $TaOFl^3$.

La composizione delle fluossianidridi del vanadio nella forma VX^5 è dunque quale poteva prevedersi dietro la scorta del sistema periodico di Mendelejeff; per gli elementi dello stesso sottogruppo vediamo in esse diminuire gradatamente e regolarmente il fluoro col diminuire dei pesi atomici; e nei rapporti tra la fluossianidride e il fluoruro metallico troviamo delle analogie tra il vanadio ed il niobio nei fluossivanadati ammonici

$$VO^2Fl . 3NH^4Fl \quad e \quad 2VOFl^3 . 3NH^4Fl . H^2O \quad .$$

Con ciò non si vuole intendere che tra i composti fluorurati del vanadio, del niobio e del tantalio vi sia lo stesso grado di analogia che esiste tra i composti fluorurati di questi due ultimi elementi; ma si deve riflettere che, secondo le idee attuali sulla sistematica, ammettiamo analogia là dove le graduali variazioni del peso atomico si accordano con le graduali e regolari variazioni dei caratteri fisici e chimici, dimodochè tra due elementi estremi di uno stesso gruppo possiamo avere analogia, sebbene molte proprietà sieno diverse, purchè gl'intermedii forniscano i graduali passaggi. Di più, se le fluossianidridi vanadiche sono in armonia con quelle del niobio e del tantalio (omologhi) si accordano anche con quelle del titanio e del cromo (eterologhi). Infatti il titanio non dà, per ora, che fluosali del tipo $mTiFl^4 . nMFl$ e solo si sospetta la fluossianidride $TiOFl^2$, come risulta anche da uno studio fatto da uno di noi (1); e per il cromo non conosciamo finora fluossisali propriamente detti, ma soltanto combinazione dei fluoruri metallici con l' anidride cromica $CrO^3 . 2MFl$: si poteva quindi prevedere che il vanadio non avrebbe dato, almeno coi soliti metodi, la fluoanidride VFl^5, ma le fluossianidridi VO^2Fl e $VOFl^3$. Possiamo quindi ritenere che per i composti fluorurati della forma VX^5 l'analogia del vanadio col niobio non è molto minore di quella del niobio col tantalio, o almeno lo è di tanto, di quanto

(1) Resoconti della R. Accademia de' Lincei 1890.

lo è per gli altri composti, verificandosi quì un fatto di ordine generale. Infatti il molibdeno somiglia più al tungsteno che al cromo, lo zirconio più al torio che al titanio. Nel sistema periodico furono, per la prima volta, riuniti gli elementi in un tutto organico ed è ben difficile che la comparazione diretta di due o tre omologhi conduca a conclusioni definitive; occorre perciò tener conto delle variazioni simili che avvengono in altri gruppi e del modo e della misura, con cui le proprietà si vanno modificando negli elementi eterologhi. Su questo duplice modo di comparazione è fondato il concetto di atomanalogia, che il Petersen ci sembra non aver bene apprezzato là dove in principio del suo lavoro (1) si abbandona a considerazioni teoriche e afferma che *la somiglianza (!) fra il vanadio, il cromo ed il titanio difficilmente si deduce dal sistema periodico.*

Per i fluossipovanadati non abbiamo che un solo tipo di fluossianidride $VOFl^2$ e non possiamo trovare per questa serie delle analogie col niobio e col tantalio, di cui non ci son noti i composti fluorurati della forma RX^4. Si ripete quì la difficoltà con cui il fluoro sostituisce tutto l'ossigeno della fluossianidride e, anche se deve ammettersi che in presenza di acido fluoridrico concentratissimo esiste VFl^4, è certo che l'acqua vi agisce con la massima facilità per convertirli in $VOFl^2$; sotto questo rapporto abbiamo fra Ti e V nella forma VX^4 la stessa relazione che abbiamo visto nella forma VX^5.

Per i fluovanaditi abbiamo l'analogia coi fluosali corrispondenti al sesquiossido di cromo, come l'ha fatta ben rilevare il Petersen; è da notarsi quì che, mentre il trifluoruro di vanadio cristallizza con $5H^2O$ ed è verde, il fluoruro idrato di cromo ha la composizione $CrFl^3 . 9H^2O$ (2) ma appartiene alla serie violetta.

Il fatto più interessante che si può dedurre dalle nostre ricerche, è la relazione che passa fra i fluossivanadati, i fluossipovanadati e i fluossivanaditi di zinco e probabilmente di altri metalli. Già nella nostra prima Nota rivolgemmo l'attenzione alla somiglianza della forma cristallina del fluossivanadato ammonico ottaedrico $VO^2Fl . 3NH^4Fl$ e del fluossipovanadato pure ottaedrico

(1) Journ. prakt. Chem. XL, 45.

(2) G. Fabris, Resoconti dell'Accademia dei Lincei, 1890.

$VOFl^2 . 3NH^4Fl$; mettemmo in rilievo l' identità del numero di atomi in questi composti e ricordammo in proposito l'isomorfismo, scoperto dai prof. Mauro e Scacchi (1) tra il fluossimolibdato ammonico normale $MoO^2Fl^2.2NH^4Fl$ e l'ipofluossimolibdato ammonico $MoOFl^3.2NH^4Fl$. La comparazione dei nostri composti di zinco è molto più istruttiva; essi sono :

Fluossivanadato di zinco	$VO^2Fl . ZnFl^2 . 7H^2O$
Fluossipovanadato „	$VOFl^2 . ZnFl^2 . 7H^2O$
Fluovanadito „	$VFl^3 . ZnFl^2 . 7H^2O$

Tutti e tre contengono lo stesso numero di molecole di acqua e, in totale, lo stesso numero di atomi; dal fluossivanadato (VX^5) passiamo, stechiometricamente parlando, al fluossipovanadato (VX^4) sostituendo ad un atomo di ossigeno uno di fluoro e al fluovanadito (VX^3) sostituendo tutti e due gli atomi di ossigeno col fluoro. Ma l' aspetto dei cristalli è molto simile, e dalle misure fatte, specialmente sui primi due composti, si può dedurre un vero e proprio isomorfismo geometrico; lo studio del fluovanadito presenta maggiori difficoltà perchè si hanno cristalli molto piccoli, e quando anche questo sarà completo, si pubblicherà per disteso il lavoro cristallografico. Questo caso dimostra che il notevolissimo fatto scoperto dai prof. Mauro e Scacchi, concernente l'isomorfismo tra composti dello stesso elemento ma di forma diversa, non si verifica soltanto per il molibdeno, ne estende anzi il significato poichè tre sono le forme comprese e *completa* è la sostituzione del fluoro all'ossigeno nella fluossianidride VO^2Fl.

Sarebbe immaturo trarre delle conclusioni teoriche da queste somiglianze geometriche; certamente l' eguaglianza del numero di atomi nelle molecole non è condizione *sufficiente* nè tampoco *necessaria;* infatti il fluossimolibdato triammonico $MoO^2Fl^2 . 3NH^4Fl$ non è isomorfo con altri fluossisali $RO^2Fl^2 . 3NH^4Fl$, $ROFl^3 . 3NH^4Fl$ contenenti lo stesso numero di atomi; e uno di noi ha recentemente descritto il fluossipermolibdato potassico $MoO^3Fl^2.2KFl . H^2O$

(1) R. Accademia dei Lincei, 1888.

che, secondo gli stndii del prof. Bucca, è geometricamente isomorfo col $MoO^2Fl^2 . 2KFl . H^2O$.

Esperienze ulteriori ci metteranno in gradò di apprezzare meglio la relazione che passa fra la forma cristallina e la costituzione chimica di questi composti.

Roma. Istituto Chimico.

Sul potere rotatorio specifico del saccarosio in soluzione diluita;

nota di R. NASINI e V. VILLAVECCHIA.

(*Giunta il 7 dicembre 1891*).

Nell'eseguire nel Laboratorio chimico centrale delle Gabelle un lavoro avente scopo principalmente pratico, quello cioè di determinare con esattezza il peso normale pei saccarimetri francesi [1], abbiamo avuto occasione di fare esperienze sul potere rotatorio specifico di molte soluzioni diluite di saccarosio purissimo; e sia perchè i resultati nostri differiscono da quelli ottenuti da altri esperimentatori, sia per l'interesse teorico che presenta lo studio delle soluzioni diluite, crediamo utile di comunicare questi resultati medesimi.

È noto esser regola generale che il potere rotatorio specifico delle sostanze in soluzione varia sempre più o meno col variare della concentrazione. Si sono fatte tre ipotesi diverse per spiegare questo fatto: 1ª si è supposto che la sostanza attiva sciogliendosi non si scinda subito nelle singole molecole, ma si trovi invece in soluzione allo stato di complessi molecolari che vanno sempre facendosi più semplici di mano in mano che la diluizione cresce, 2ª si è supposto che la sostanza attiva formi delle combinazioni speciali col solvente (idrati, combinazioni molecolari ecc. ecc.); 3ª finalmente si è immaginato dal Landolt [2] in base alle teorie del Van't Hoff, che il solvente possa agire deformando in un certo modo le molecole della sostanza attiva, facendo variare le distanze tra gli atomi che la compongono, la loro disposizione nello spazio, il loro movimento. Ora per sottoporre sino ad un certo punto a una verifica esperimentale queste tre ipotesi, sembrò specialmente adattato lo studio del potere rotatorio delle soluzioni diluite. Nella prima e nella seconda ipotesi è evidente che quando la diluizione

(1) " Sul peso normale pei saccarimetri „ per R. Nasini e V. Villavecchia. Pubblicazione del Laboratorio chimico centrale delle Gabelle. Tipografia Nazionale Bertero, 1891.

(2) Landolt, " Das optische Drehungsvermögen, pag. 59.

ha raggiunto un certo limite, non si dovrebbero avere più variazioni nel potere rotatorio specifico, giacchè i complessi molecolari dovrebbero essersi del tutto scissi (della qual cosa ci possiamo facilmente accertare oggi mediante ricerche crioscopiche ed ebullioscopiche) e le combinazioni che si potevano formare col solvente debbono essersi o formate completamente o completamente distrutte. Invece secondo la supposizione del Landolt non vi è ragione di ammettere che il solvente si arresti nella sua azione perturbatrice, e le variazioni possono seguitare senza limite avvenendo ora in un senso ora in un altro. Ma lo studio delle soluzioni diluite presenta grandi difficoltà, giacchè cogli apparecchi ottici che si avevano sino a pochi anni fa, i resultati che si ottenevano erano presso che illusori e le variazioni nel potere rotatorio specifico, sebbene grandi, rientravano nei limiti degli errori di osservazione: fu solo quando si trovarono apparecchi molto più perfetti, che si potè pensare a risolvere sperimentalmente il problema. E lo tentò nel 1887 il prof. R. Pribram (1), il quale, adoperando il grande polaristrobometro Landolt-Lippich, esaminò delle soluzioni diluite di acido tartarico, di nicotina e di saccarosio. Egli trovò per queste tre sostanze che il potere rotatorio specifico seguita a variare anche per le soluzioni estremamente diluite, e ne concluse che delle tre ipotesi la sola che almeno non era contraddetta da fatti era quella del Landolt. A questa conclusione il Bremer (2) objettò che l'influenza degli errori di osservazione rendeva illusorie le misure del Pribram: ma a dire il vero non crediamo che questo possa dirsi in modo assoluto, ora che le misure dell'angolo di deviazione possono farsi coll'esattezza di pochi secondi.

Poche erano le esperienze che si erano eseguite sin quì sulle soluzioni diluite di saccarosio, e quelle poche, se eccettuiamo quelle del Pribram, non erano molto attendibili, giacchè cogli apparecchi che si possedevano e che non permettevano di fare letture con una precisione maggiore di 1′ o 2′, i numeri rappresentanti il potere rotatorio specifico venivano ad essere affatto privi di va-

(1) Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin. XXVIII, pag. 505. Anno 1887.

(2) Rec. d. trav. chim. des Pays Bas. VI, pag. 255. Anno 1887.

lore. Non si sapeva nemmeno con precisione, sino a pochi anni or sono, se il potere rotatorio specifico del saccarosio in soluzioni molto diluite seguiva l'andamento che ha in quelle più concentrate, cioè seguitava ad aumentare coll'aumentare della diluizione; o se invece raggiungeva un limite fisso, oppure finalmente se da una certa concentrazione in là diminuiva coll'aumentare della diluizione, presentando in tal modo un massimo. Così lo Schmitz (1) esaminò due soluzioni assai diluite, una al 4,9975, l'altra al 1,9986 per cento: la prima gli dette $[\alpha]_D = 66,609$, l'altra $[\alpha]_D = 66,802$; ciò avrebbe dimostrato che il potere rotatorio specifico seguitava a diminuire col crescere della quantità d'acqua, ma di queste due esperienze lo Schmitz non tenne conto per calcolare la sua equazione, e ciò perchè essendo le soluzioni troppo diluite non le riteneva sufficientemente esatte. Il Hesse (2) trovò per soluzioni di concentrazione tra 0 e 10 che il potere rotatorio specifico del saccarosio andava sempre aumentando col crescere della diluizione, e precisamente ottenne i seguenti numeri:

c (concentrazione)	$[\alpha]_D$
10	66,50°
6	66,67°
3	67,06°
2	67,42°
1	67,95°

e da questi calcolò l'equazione:

$$[\alpha]_D = 68,65 - 0,328c + 0,115415c^2 - 0,0054167c^3$$

la quale dà valori che bene si accordano coi trovati. Soltanto si deve far notare come fu necessario per sei esperienze sole di avere una equazione con quattro costanti per avere un accordo sufficiente, il che mostrerebbe il poco regolare andamento del potere rotatorio nelle soluzioni più diluite.

(1) Schmitz, " Ueber das specifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers " (Zeitschrift des Vereins, ecc. T. XXVIII, pag. 48. Anno 1878).

(2) " Ueber das Verhalten der Lösungen einiger Substanzen zum polarisirten Licht " von O. Hesse (Liebig's Annalen. T. CLXXVI, pag. 89. Anno 1875).

Il Tollens, nella sua Memoria pubblicata nel 1877 [1], nella quale studiò con grande esattezza il potere rotatorio specifico delle soluzioni più concentrate, non esaminò che due soluzioni di una concentrazione inferiore al 5 per cento: esse gli dettero valori assai elevati, come è facile rilevare dai numeri che quì riportiamo:

p	$[\alpha]_D$
3,8202	66,803°
4,3843	66,671°

Non credette opportuno di esaminarne altre più diluite per le ragioni già esposte. Ma in una memoria pubblicata alcuni anni dopo [2], avendo a sua disposizione dei polarimetri assai migliori, il Tollens si propose espressamente di studiare il comportamento delle soluzioni diluite di saccarosio. Egli studiò soluzioni di concentrazione diversa sino a un minimo di concentrazione corrispondente a 1,1062 per cento; il risultato delle sue esperienze fu che le soluzioni più diluite non hanno un potere rotatorio specifico maggiore di quelle al 10 per cento; ma anzi si constaterebbe in esse piuttosto una leggiera diminuzione. E perciò il Tollens credette di poter concludere *che il potere rotatorio specifico delle soluzioni di zucchero molto diluite, segue le stesse leggi di quelle più concentrate, e per conseguenza una sola espressione è sufficiente per rappresentare il potere rotatorio specifico del saccarosio per tutte le concentrazioni.*

Infatti, adottando l' equazione che il Tollens dette da principio per le soluzioni più concentrate:

$$[\alpha]_D = 66,386 + 0,015035\, p - 0,0003986\, p^2$$

(1) B. Tollens, " Ueber die specifische Drehung des Rohrzuckers. " Berl. Ber. X, 1403. 1877.

(2) B. Tollens, " Ueber die Circularpolarisation des Rohrzuckers. " Berl. Ber. XVII, pag. 1751, anno 1884. — A proposito delle esperienze del Tollens è da osservare come egli prende la media di valori diversissimi fra di loro: p. es. la soluzione all'1,1062 % gli dà per $[\alpha]_D$ dei valori che oscillano tra 66,121 e 66,860; quella all'1,6767 dei numeri che oscillano tra 66,090 e 66,950 e così via. Si può perciò affermare che esperimentalmente parlando, come egli stesso riconobbe, le esperienze del Tollens non portarono un vero contributo allo studio delle soluzioni diluite di saccarosio.

si ha un discreto accordo tra i valori calcolati e quelli trovati da lui, anche per le soluzioni più diluite. Infatti questa equazione ammette un massimo: quando la concentrazione è tale che $p = 18{,}8598$ si ha $[\alpha]_D = 66{,}528$ (valore massimo) per $p=0$ $[\alpha]_D = 66{,}386^0$; per $p = 10$ $[\alpha]_D = 66{,}496^0$. Anche l' equazione dello Schmitz:

$$[\alpha]_D = 64{,}156 + 0{,}051596\, q - 0{,}00028052\, q^2$$

ammette un massimo. Al contrario l'equazione del Tollens per le soluzioni più diluite (tra $p = 4$ e $p = 18$):

$$[\alpha]_D = 66{,}810 - 0{,}015553\, p - 0{,}000052462\, p^2$$

e quella dello Schmitz pure per le soluzioni più diluite (tra $c = 3$ e $c = 28$):

$$[\alpha]_D = 66{,}541 - 0{,}0084153\, c$$

evidentemente non ammettono massimi.

Ad ogni modo il Tollens lasciò indecisa la questione, giacchè egli si limitò ad affermare che in soluzione diluita il potere rotatorio specifico del saccarosio non era maggiore di quello che aveva in soluzioni al 10 per cento.

Il Pribram, nel 1887 [1], instituì, come abbiamo già detto, alcune esperienze sopra le soluzioni diluitissime di diverse sostanze attive; esaminò anche il saccarosio, e le esperienze da lui fatte si trovano raccolte nel seguente quadro:

p	q	d_4^{20}	α per un tubo lungo 3,999 dm.	$[\alpha]_D$
3, 6589	96, 3411	1, 01256	9,857⁰	66,531⁰
2, 0536	97, 9464	1, 00633	5,486⁰	66.382⁰
1, 0131	98, 9869	1, 00224	2,680⁰	66,002⁰
0, 3201	99, 6799	0, 99956	0,837⁰	65,415⁰
0, 2222	99, 7778	0. 99956	0,579⁰	65,213⁰

(1) Loco citato.

Il Pribram troverebbe così che realmente in soluzione diluita il potere rotatorio specifico del saccarosio diminuisce coll'aumentare della diluizione: diminuisce però molto più rapidamente di quello che esigerebbe la formula del Tollens, la quale in opposizione all'idea dal Tollens stesso sostenuta, non rappresenza affatto con esattezza il fenomeno nelle soluzioni diluite, come fece rilevare appunto il Pribram; infatti abbiamo:

p	$[\alpha]_D$ trovato	$[\alpha]_D$ calcolato colla formula Tollens	Differenza (calcolato trovato
3, 6589	66,531°	66, 436	— 0,095°
2, 0536	66,382°	66, 415	+ 0,033°
1, 0131	66,002°	66, 401	+ 0,399°
0, 3201	65,415°	66, 391	+ 0,976°
0, 2222	65,213°	66, 389	+ 1,176°

Le esperienze eseguite da noi sulle soluzioni più diluite di saccarosio purissimo, portano a conseguenze perfettamente opposte a quelle a cui erano giunti il Tollens e il Pribram. Infatti il potere rotatorio specifico, secondo le ricerche nostre, seguita ad aumentare coll' aumentare della diluizione: soltanto a partire da una certa concentrazione, l' aumento avviene con rapidità molto maggiore che non per le soluzioni più concentrate, cosicchè non c' è stato possibile di calcolare un' equazione con tre costanti che soddisfacesse sufficientemente bene alle soluzioni diluite e concentrate insieme; e notisi che abbiamo fatto molti tentativi ponendo in calcolo un grandissimo numero di esperienze e sempre adottando il metodo dei minimi quadrati. Le nostre osservazioni confermerebbero per conseguenza quelle del Hesse e dello Schmitz.

Il saccarosio da noi adoperato era stato purificato con tutte le cure ed era veramente purissimo: non conteneva zucchero invertito nè sostanze minerali. Per preparare le soluzioni ci servimmo

sempre di acqua bollita, e le soluzioni appena preparate furono subito esaminate al polarimetro: le pesate furono ridotte al vuoto ed i pesi specifici delle soluzioni sono pure ridotti al vuoto e calcolati rispetto all'acqua a 4° presa come unità. Per la determinazione dell'angolo di deviazione ci servimmo del più perfetto tra gli apparecchi polarimetrici ora conosciuti, del polaristrobometro Landolt-Lippich che permette di far misure coll' approssimazione almeno di 10'' (0,003).

Nella piccola tabella che segue sono raccolti i resultati delle nostre esperienze.

Potere rotatorio specifico delle soluzioni acquose diluite di saccarosio alla temperatura di 20⁰.

N. d'ordine delle soluzioni diluite	q °/₀ del solvente	p °/₀ del saccarosio	d_4^{20}	c peso del saccarosio in 100 cc di soluz.	Lunghezza del tubo polarimetrico in mm.	Deviazione	$[\alpha]_D$ trovato	$[\alpha]_D$ calcolato	Differenza tra il trovato e il calcolato
1	98,7474	1,2526	1,00496	1,2588	499,85	4,1910	66,604	66,783	— 0,179
* 2	98,7809	1,2191	1,00294	1,2378	"	4,0808	66,719	66,792	— 0,076
3	98,7952	1,2048	1,00290	1,2083	"	4,0380	66,855	66,785	+ 0,060
* 4	99,0074	0,9926	1,00205	1,0129	"	3,3315	67,096	66,963	+ 0,133
* 5	99,1757	0,8243	1,00145	0,8255	"	2,7749	67,250	67,213	+ 0,037
* 6	93,3374	0,6626	1,00082	0,6631	"	2,2330	67,370	67,552	— 0,180
* 7	99,4018	0,5982	1,00055	0,5985	"	2,0213	67,562	67,715	— 0,153
* 8	99,4123	0,5877	1,00045	0,5880	"	1,6980	67,983	67,744	+ 0,239
9	99,6649	0,3351	0,99959	0,3350	"	1,1427	68,241	68,539	— 0,298

I dati che si riferiscono alle sei equazioni segnate nella tabella con un asterisco ci hanno servito per calcolare col metodo dei minimi quadrati la seguente equazione:

$$[\alpha]_D = 69,962 - 4,86958\, p + 1,86145\, p^2$$

la quale, come è facile vedere, esprime con sufficiente esattezza le variazioni del potere rotatorio specifico del saccarosio in funzione della concentrazione per le soluzioni più diluite, giacchè per queste non si può rispondere di una esattezza maggiore di una o due unità nella prima cifra decimale del potere rotatorio specifico.

Sul disaccordo che vi è fra le esperienze del Pribram, eseguite nel Laboratorio del prof. Landolt a Berlino, e le nostre non sapremmo che dire, tanto più che il Pribram ha esperimentato con un polarimetro Landolt-Lippich perfettamente uguale al nostro, per quanto sappiamo, ed ha seguito tutte le precauzioni necessario nella determinazione dei pesi specifici, dei percentuali, ecc. Per parte nostra non ci resta che di assicurare come le nostre esperienze furono fatte col massimo scrupolo.

Roma. Laboratorio chimico centrale delle Gabelle. Agosto 1891.

Sul potere rifrangente molecolare delle carbilammine e dei nitrili;

nota preliminare di T. COSTA.

(Giunta il 7 dicembre 1891).

Il confronto tra il potere rifrangente dei cianuri organici con quello dei loro isomeri, le carbilammine, presenta un certo interesse giacchè da esso può aspettarsi un valido contributo per decidere la questione se negli isonitrili esiste l' aggruppamento $-N=C$ oppure l'altro $N\equiv C$; nel primo caso si suppone l'azoto trivalente ed il carbonio non saturo in condizioni analoghe a quelle in cui si trova in CO, nel secondo invece si suppone l'azoto pentavalente ed il carbonio saturo. Malgrado l' interesse che presentava, tale studio non era stato tentato finora non tanto per le difficoltà esperimentali, quanto per il grande pericolo che havvi nel maneggiare questi composti estremamente velenosi e di odore insopportabile. È mio proposito di completare lo studio di tale argomento; intanto in questa mia Nota preliminare presento i ri-

sultati e le conclusioni che si possono trarre dallo studio delle sostanze sulle quali finora ho potuto esperimentare. Già in una lunga Memoria dal prof. Nasini e da me presentata alla R. Accademia dei Lincei [1] sono utilizzate le esperienze fatte da me e da altri sui cianuri organici; esse ci servirono a ricavare il valore dello zolfo dai solfocianati per semplice differenza, senza entrare nella spinosa questione del valore da attribuirsi all' azoto in riguardo al potere rifrangente Delle tre sostanze di cui tratto in questa mia Nota cioè Etilcarbilammina, Propionitrile e Benzonitrile, soltanto la seconda era già stata studiata dal Gladstone in riguardo al potere rifrangente.

I metodi esperimentali sono gli stessi già adottati nei miei lavori precedenti, in uno dei quali [2] sono minuziosamente descritti.

Propionitrile $N \vdots C . C_2H_5$.

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino; bolliva tra 97° e 97,5° alla pressione di 761,5mm.

I risultati del Gladstone ed i miei coincidono molto bene:

	$P\frac{\mu_C - 1}{d}$	$P\frac{\mu_C^2 - 1}{(\mu_C^2 + 2)d}$
Gladstone	25,50	15,61
Costa	25,63	15,64

Benzonitrile $N \vdots C . C_6H_5$

Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino; era un prodotto purissimo che aveva servito ai professori Paternò e Nasini per le loro esperienze crioscopiche.

(1) R. Nasini e T. Costa, " Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti. „ Pubblicazione dell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) T. Costa, " Sulle correlazioni tra il potere rifrangente ed il potere dispersivo dei derivati aromatici a catene laterali sature. „ Atti della R. Accademia dei Lincei, serie 4ª, vol. VI, anno 1889. — Gazzetta chimica italiana, anno 1889, vol. XIX, pag. 478.

Etilcarbilammina CNC_2H_5

L' etilcarbilammina fu preparata secondo il processo del Gauthier. Si scaldarono per alcune ore in un apparecchio a reflusso 100 gr. di cianuro di argento ben secco con 115 gr. di joduro di etile. La reazione di questi due corpi impiega un corto tempo a prodursi; la massa diviene prima pastosa, poi vischiosa e finalmente semiliquida. Si ottengono tre strati, l' inferiore è di joduro di argento, l' intermedio è il composto $C_2H_5NC—NCAg$ che cristallizza per raffreddamento, il superiore è formato dall'eccesso di joduro di etile aggiunto. Si lasciò raffreddare; si decantò l'eccesso di joduro di etile; si pestò la massa solida in un mortajo e infine si addizionò di 130 gr. di cianuro di potassio in polvere e di 120 gr. di acqua. Si produsse una forte elevazione di temperatura e formatosi il cianuro doppio di argento e potassio si vide galleggiare l' etilcarbilammina. Si scaldò a bagno d' olio a 125^0 fino a che il prodotto distillato si componeva di due strati; l'inferiore non era che acqua, un poco di carbilammina, di carbonato e di cianuro di ammonio. Quando il doppio strato cominciò a comparire si interruppe l' operazione; lo strato superiore fu lavato a più riprese con acqua salata; quindi fu seccato su calce e rettificato. La pericolosa sostanza da me così preparata bolliva tra $77{,}5^0$-78^0 (termometro nel vapore) alla pressione corretta di $757{,}7^{mm}$.

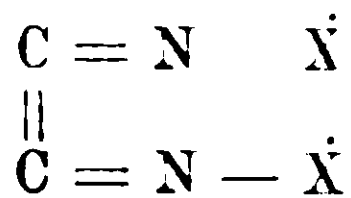
Nelle tabelle seguenti sono riuniti i risultati delle esperienze; la prima contiene i dati diretti cioè peso specifico ed indici di rifrazione per le tre righe dello spettro dell' idrogeno; la seconda tabella contiene i poteri rifrangenti specifici e molecolari sia per la formula n che per la formula n^2; contiene inoltre le dispersioni specifiche e molecolari secondo le formule del Gladstone e del Ketteler.

Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	Tempoeratura	Densità	μ_{H_α}	μ_{H_β}	μ_{H_γ}
Etilcarbilammina	$C.N.C_2H_5$	55	25,0°	0, 74421	1, 35870	1, 36569	1, 36999
Propionitrile. . .	$N.C.C_2H_5$	55	24,4°	0, 78235	1, 36314	1, 36925	1, 37309
Benzonitrile . . .	$N.C.C_6H_5$	103	16,2°	1, 00851	1, 52555	1, 54494	1, 55721

Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare	$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d}$	$\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H_\gamma} - 1}{\mu^2_{H_\alpha} - 1}$	$P\frac{\mu^2_{H_\gamma} - 1}{\mu^2_{H_\alpha} - 1}$
Eti'carbilammina	$C.N.C_2H_5$	55	0,48198	26, 51	0, 29559	16, 26	0, 01517	0, 83435	1, 08640	57, 00
Propionitrile. . .	$N.C.C_2H_5$	55	0,46416	25, 53	0, 28430	15, 64	0, 01272	0, 69960	1, 03173	56, 74
Benzonitrile . . .	$N.C.C_6H_5$	103	0,52111	53, 67	0, 30414	31, 33	0, 03139	3, 23317	1, 06293	109, 49

Risulta dalle mie esperienze che il potere rifrangente molecolare degli isocianuri è maggiore di quello dei cianuri; l'eccedenza, per la formula n è di 0,98 e per la formula n^2 di 0,62 : anche la dispersione dell'etilcarbilammina tanto con la formula di Gladstone che con quella di Ketteler è sensibilmente maggiore di quella del propionitrile. Come è noto, l'isomeria si ammette dipendere dal fatto che negli isocianuri si suppone che l' azoto da una parte sia attaccato al carbonio e dall'altra col gruppo monovalente, coll' alchile ; così essendo, si possono fare due ipotesi : o l'azoto rimane trivalente, come nei cianuri ed allora bisogna ammettere il carbonio bivalente $C = N - \dot{X}$ oppure esso diventa penta $C \equiv N - \dot{X}$. Ora l'eccedenza nel potere rifrangente e dispersivo che si riscontra negli isocianuri in confronto dei loro isomeri i cianuri, troverebbe una spiegazione nel fatto dell' azoto che diventa pentavalente, giacchè quasi sempre l' aumento nel potere rifrangente sta in relazione con una più stretta unione degli elementi componenti la molecola; al contrario secondo la prima ipotesi si avrebbe del carbonio, non saturo in condizioni analoghe a quelle in cui si trova nell'ossido di carbonio, e non è probabile che un tale modo di combinazione faccia aumentare il potere rifrangente, per quanto sia a ritenersi che nell' ossido di carbonio il carbonio abbia un potere rifrangente abbastanza elevato. E così anche le proprietà ottiche vengono in conferma alla formula generalmente ora ammessa per gli isonitrili, cioè a quella in cui si suppone in essi l' esistenza del gruppo $C \equiv N-$ cioè dell' azoto pentavalente.

Si potrebbe anche supporre che almeno allo stato liquido gli isocianuri avessero formula doppia, nel qual caso senza ricorrere al carbonio non saturo ed all' azoto pentavalente, la loro costituzione si potrebbe così spiegare :

$$\begin{array}{l} C = N \quad \dot{X} \\ \| \\ C = N - \dot{X} \end{array}$$

e trattandosi di un caso di polimeria si spiegherebbe anche il maggiore potere rifrangente.

Io cercai di fare esperienze sull'abbassamento del punto di con-

gelazione delle soluzioni benzoliche della Eticarbilammina, la quale è col benzolo alla temperatura ordinaria miscibile in tutte le proporzioni; ma disgraziamente un piccolo raffreddamento è sufficiente perchè subito la sostanza si separi formando una specie di emulsione, rendendo così impossibile l' esperienza.

Dal confronto tra il benzonitrile ed il propionitrile si ricavarebbero per il gruppo CN i seguenti valori :

	Formula n	Formula n^2
Propionitrile	CN = 9,03	CN = 5,58
Benzonitrile	CN = 9,97	CN = 5,91

quindi vi sarebbe una eccedenza dei valori ricavati dal benzonitrile su quelli ricavati dal propionitrile; lo stesso avviene per i solfocianuri, giacchè i solfocianuri della serie aromatica dànno per il gruppo NC dei valori un poco più grandi di quella della serie grassa.

Spero fra non molto di fare altre comunicazioni sopra questo argomento, giacchè ho già cominciato lo studio di altri isocianuri, specialmente appartenenti alla serie aromatica.

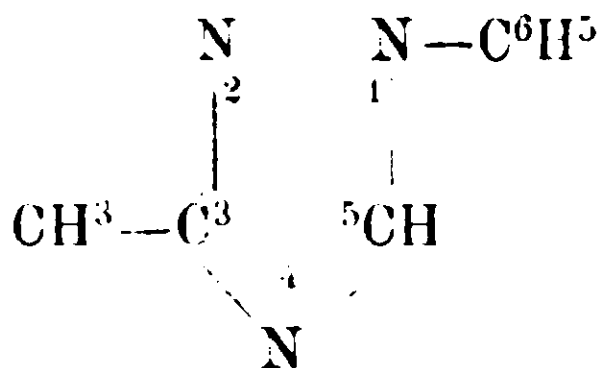
Roma. Istituto chimico. Agosto 1891.

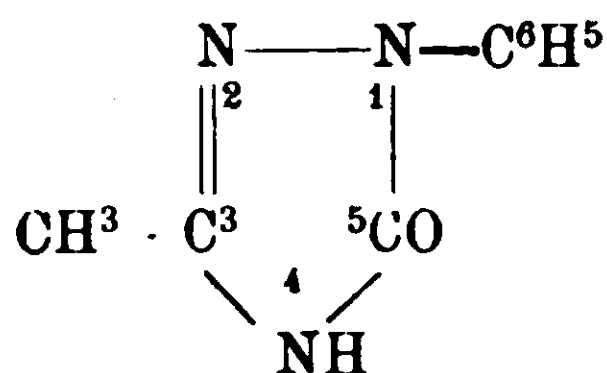
Sintesi dell' acido fenil(1)carbo(3)pirrodiazolico, del metil(3)pirrodiazolo, dell' acido carbo(3)pirrodiazolico e del pirrodiazolo libero;

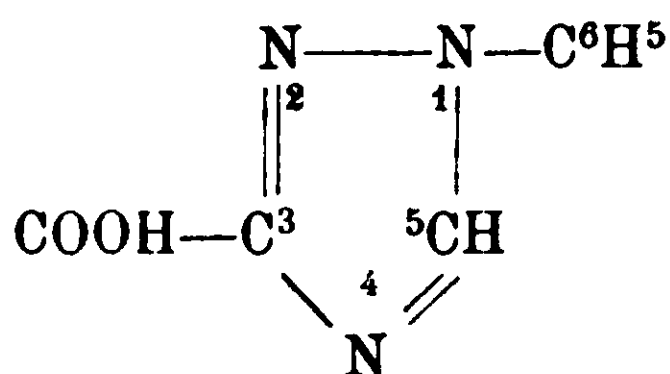
Nota preliminare di AMERICO ANDREOCCI.

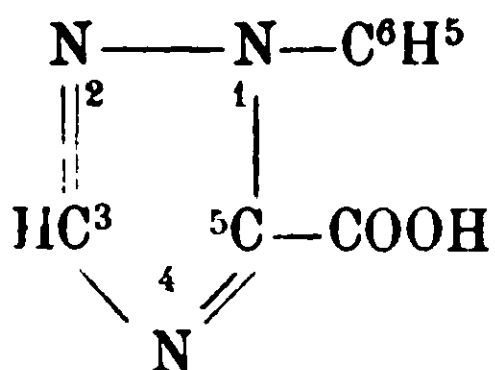
(Giunta il 23 dicembre 1891).

Il fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolo

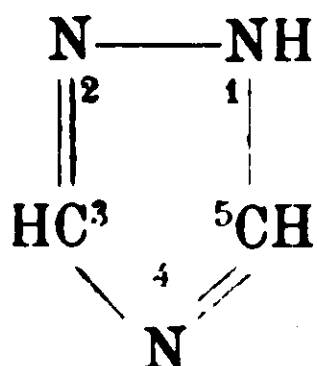
```
          N     N—C⁶H⁵
          |²    1
          |     |
  CH³—C³        ⁵CH
        \ 4   /
          N
```

da me ottenuto (1) per l' azione del pentasolfuro di fosforo sul fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolone(5) (2), rappresentato dalla formola seguente :

```
            N——N—C⁶H⁵
            ‖2   1|
            ‖     |
   CH³ · C³     ⁵CO
          \  4  /
            NH
```

quando viene ossidato con permanganato potassico, in soluzione alcalina, si trasforma nell'acido fenil(1)-carbo(3)-pirrodiazolico:

```
             N——N—C⁶H⁵
             ‖2   1|
             ‖     |
   COOH—C³      ⁵CH
           \  4  //
             N
```

Quest'acido è identico all'acido fenil(1)-carbo(5)-triazolico,

```
      N——N—C⁶H⁵
      ‖2   1|
      ‖     |
     HC³    ⁵C—COOH
       \  4  //
         N
```

che fu ottenuto da Bladin per eliminazione di un carbossile dall' acido bicarbo-fenil triazolico (3) e più tardi per saponificazione del cian-fenil-triazolo (4).

L' identità delle due sostanze dimostra evidentemente come i miei composti pirrodiazolici e quelli triazolici di Bladin sieno i derivati di uno stesso nucleo carbo-azotato, che ha la seguente struttura :

```
      N——NH
      ‖2   1|
      ‖     |
     HC³    ⁵CH
       \  4  //
         N
```

e che si può chiamare *pirrodiazolo* o *triazolo*.

(1) Rendiconti R. Accademia dei Lincei, vol. VI, 2° sem., pag. 212.
(2) " " " " V, " " 115.
(3) Berl. Ber. 1890, p. 1812.
(4) " " " 8785.

Però sulla costituzione dell'acido sopra menzionato resta a chiarirsi la posizione del carbossile, poichè il Bladin gli assegnò quella 5, mentre io ho ragioni e fatti sufficienti por dimostrare che esso si trovi nella posizione 3.

Non credo quì opportuno ripetere le discussioni che ho già fatto in proposito nella mia Memoria sul *pirrodiazolo e suoi derivati*, pubblicata nel I volume degli Annali dell'Istituto Chimico di Roma.

L'acido fenil(1)-carbo(3)-pirrodiazolico perde per l'azione del calore l'anidride carbonica del carbossile e si trasforma nel fenil(1)-pirrodiazolo, corrispondente alla formola

```
N———N—C⁶H⁵
‖2    1|
HC³   ⁵CH
  \ 4 //
    N
```

il quale è identico al fenil-pirrodiazolo che io aveva già ottenuto ([1]) coll'azione del pentasolfuro di fosforo sul fenil(1)-pirrodiazolone(5) ([2])

```
N———N—C⁶H⁵
‖2    1|
HC³   ⁵CO
  \ 4 /
   NH
```

Senza dubbio il fenil-pirrodiazolo è identico al fenil-triazolo ottenuto da Bladin ([3]) per riscaldamento del suo acido fenil-carbo-triazolico, perchè come ho già fatto rilevare, tale acido ed il mio acido fenil-pirrodiazol-carbonico sono una sola sostanza.

Non posso però addurre altri fatti allo scopo di dimostrare questa identità, perchè il Bladin, per difetto di materiale non ha, nè studiato, nè purificato il fenil-triazolo, ma l'ha soltanto

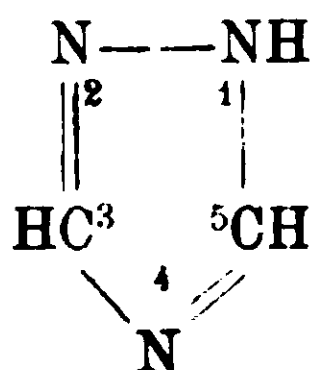
([1]) Rendiconti R. Accademia dei Lincei voi. VI, 2° sem., p. 212.

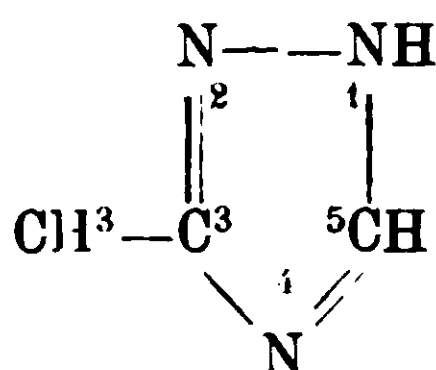
([2]) » » » » » » »

([3]) Berichte 1890, pag. 1812.

descritto come un olio; mentre quando è puro, è solido, ben cristallizzato, fonde a 47° e bolle a 266° alla pressione di 760^{mm}.

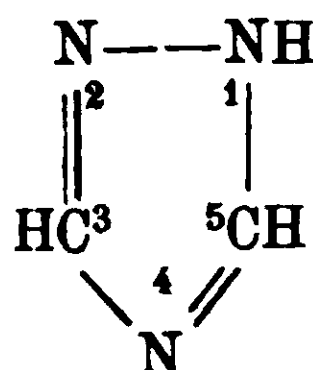
Ho voluto ossidare più energicamente il fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolo onde distruggere il fenile ed il metile ed arrivare così al pirrodiazolo libero;

$$\begin{array}{ccc} N & — & NH \\ \|^{2} & & ^{1}| \\ HC^{3} & & ^{5}CH \\ & \diagdown\ ^{4}\ /\!/ & \\ & N & \end{array}$$

Ora ossidando il fenil-metil-pirrodiazolo suddetto con permanganato in soluzione acida, il metile resta inalterato, mentre il fenile brucia completamente, trasformandosi in anidride carbonica ed acqua. Così si viene ad ottenere il metil(3)-pirrodiazolo

$$\begin{array}{ccc} N & — & NH \\ \|^{2} & & ^{1}| \\ CH^{3}—C^{3} & & ^{5}CH \\ & \diagdown\ ^{4}\ /\!/ & \\ & N & \end{array}$$

Quest' ossidazione è assai singolare perchè non vi sono altri esempi di combustione completa del fenile nei derivati fenilati di nuclei carbo-azotati; soltanto il Pechmann ([1]) nell'ottenere l' osotriazolo libero distrusse il fenile dell' acido fenil-osotriazol-carbonico con permanganato di potassio in soluzione alcalina, solo quando lo ebbe reso meno resistente sostituendo un atomo d'idrogeno con un gruppo NH^2.

La genesi del metil-pirrodiazolo è importante, poichè è quella del primo derivato pirrodiazolico o triazolico, che non contenga il fenile, od altro radicale della serie aromatica.

Sperai dopo questi risultati di arrivare al pirrodiazolo libero

$$\begin{array}{ccc} N & — & NH \\ \|^{2} & & ^{1}| \\ HC^{3} & & ^{5}CH \\ & \diagdown\ ^{4}\ /\!/ & \\ & N & \end{array}$$

per mezzo dei tre processi seguenti :

([1]) Annalen V. 262, p. 317.

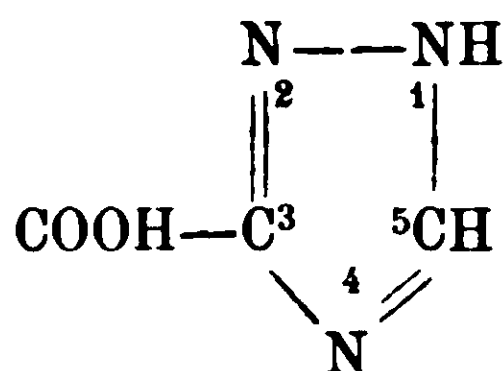
a) ossidazione con permanganato potassico in soluzione alcalina del metil(3)-pirrodiazolo;

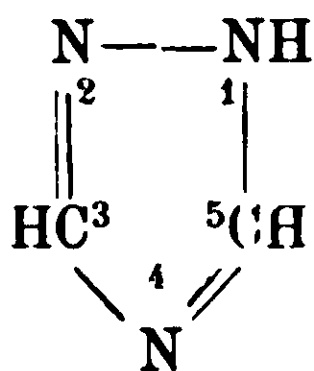
b) ossidazione del fenil(1)-pirrodiazolo con permanganato in soluzione acida;

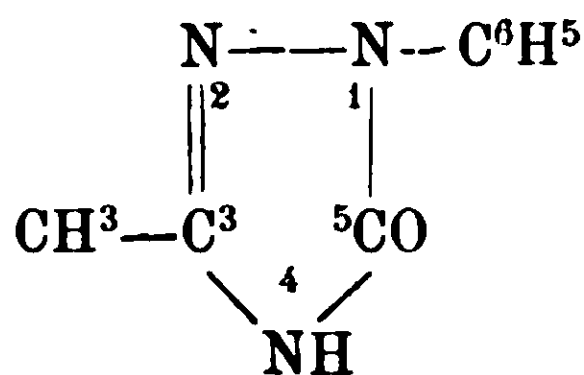
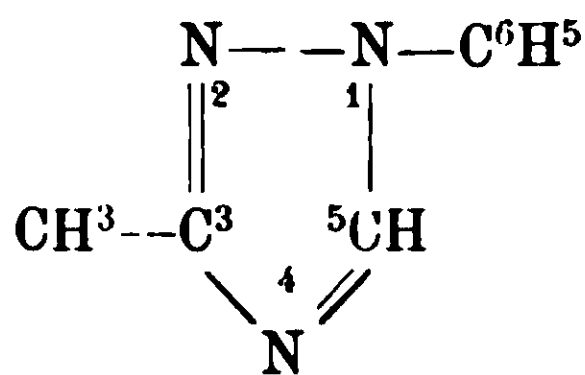
c) ossidazione dell' acido fenil(1)-carbo(3)-pirrodiazolico con permanganato in soluzione acida.

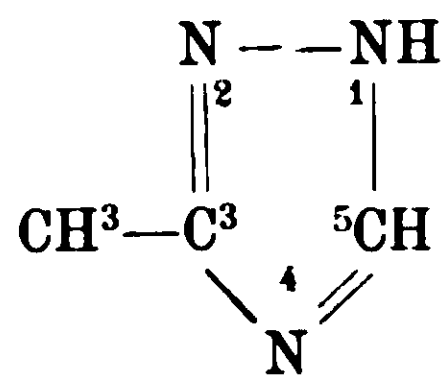
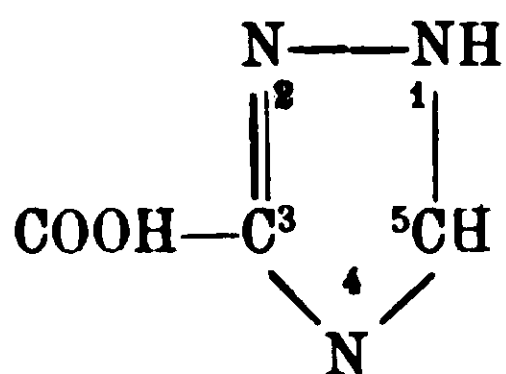
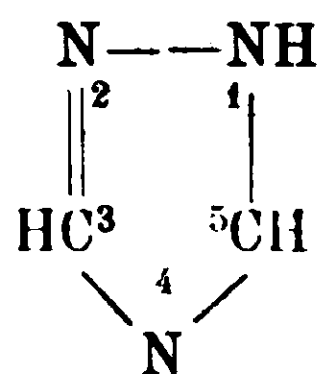
Col primo e l'ultimo processo avrei dovuto avere l'acido pirrodiazol-carbonico, dal quale per eliminazione del carbossile avrei dovuto ottenere il pirrodiazolo libero e col secondo direttamente il pirrodiazolo.

Intanto ho già ossidato il metil(3)-pirrodiazolo ed ho ottenuto l'acido carbo(3)-pirrodiazolico

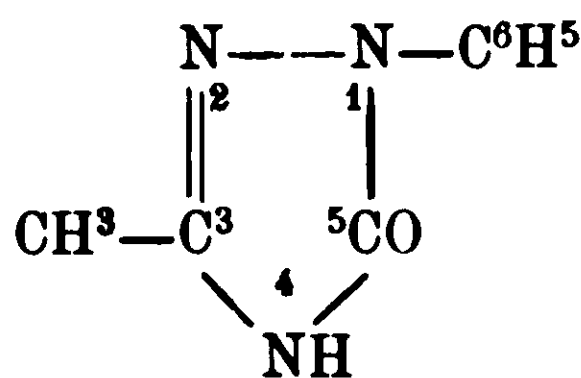
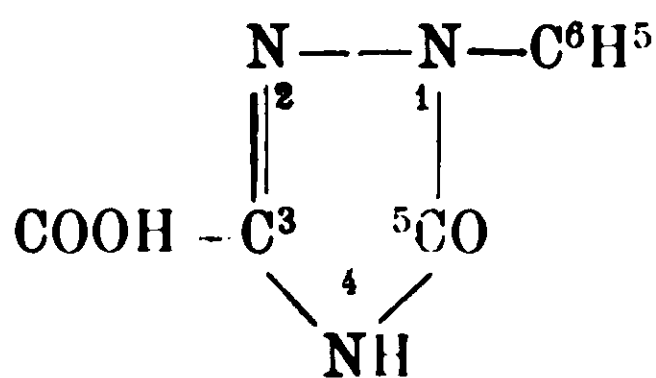
```
             N———NH
             ||2   1|
             ||     |
COOH—C3      5CH
          \  4  //
             N
```

il quale perde facilmente anidride carbonica dando il pirrodiazolo

```
   N———NH
   ||2   1|
   ||     |
   HC3   5CH
     \ 4 //
       N
```

e così il passaggio dal fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolone(5) (sostanza madre dei composti pirrodiazolici) al pirrodiazolo può essere rappresentato coi seguenti schemi:

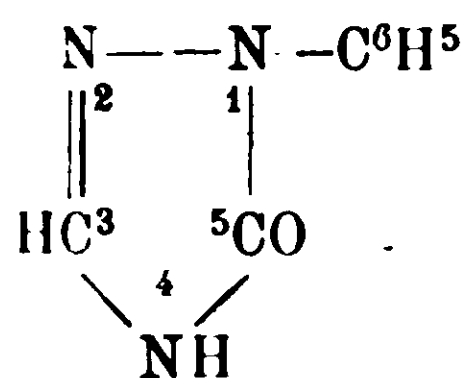
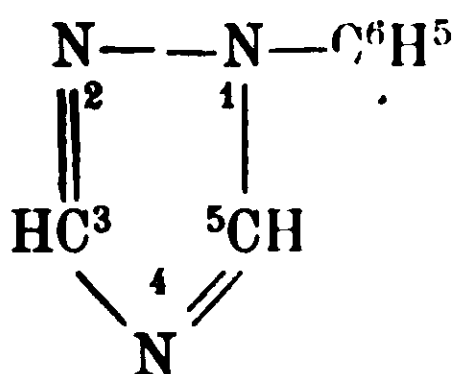
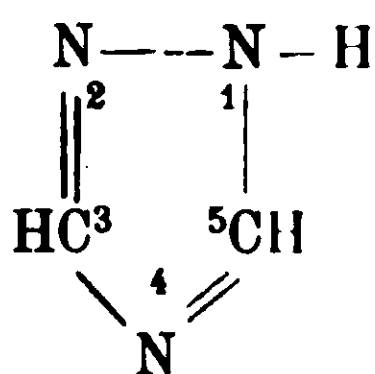
```
     N———N—C6H5             N———N—C6H5            N———NH
     ||2   1|               ||2   1|              ||2   1|
     ||     |               ||     |              ||     |
CH3—C3     5CO         CH3—C3     5CH        CH3—C3     5CH
       \ 4 /                 \ 4 //                \ 4 //
        NH                     N                     N
```

fenil(1)-metil-(3)pirrodiazolone(5) — fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolo — metil(3)-pirrodiazolo

```
           N——NH                     N——NH
           ‖2   1|                    ‖2   1|
           ‖    |                     ‖    |
   COOH—C3     5CH                  HC3    5CH
          \  4  /                      \  4  /
             N                            N
```

ac. carbo (3)-pirrodiazolico — pirrodiazolo

Il pirrodiazolo libero l'ho anche ottenuto direttamente ossidando con permanganato potassico in soluzione acida il fenil(1)-pirrodiazolo.

In questo caso il passaggio dal fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolone(5) al pirrodiazolo si può rappresentare con quest'altri schemi :

```
      N——N—C6H5             N——N—C6H5            N——N—C6H5
      ‖2  1|                 ‖2  1|               ‖2  1|
      ‖    |                 ‖    |               ‖    |
CH3—C3    5CO        COOH - C3    5CO            HC3    5CO  .
      \ 4 /                  \ 4 /                 \ 4 /
       NH                     NH                    NH
```

fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolone(5) — acido fenil(1)-carbo(3)-pirrodiazolonico(5) — fenil(1)-pirrodiazolone(5)

```
      N——N—C6H5                 N——N - H
      ‖2  1|                    ‖2  1|
      ‖    |                    ‖    |
     HC3   5CH                 HC3   5CH
       \ 4 //                    \ 4 //
         N                         N
```

fenil(1)-pirrodiazolo — pirrodiazolo

L'*acido fenil(1)-carbo(3)-pirrodiazolico* $C^8H^6N^3$. COOH ottenuto per ossidazione del fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolo con permanganato potassico in soluzione alcalina è identico all'acido fenil(1)-carbo(5)-triazolico di Bladin perchè come questo

1° cristallizza in aghi fusibili a 183-184°;

2° al punto di fusione perde il CO^2 del carbossile;

3° è poco solubile nell' acqua fredda, un po' più nell' acqua calda, ed è solubile nell'alcool;

4° dà un nitrato;

5° il suo etere metilico ($C^8H^6N^3$—COO . CH^3) fonde fra 116°,5 e 117°;

6⁰ la sua amide ($C^7H^6N^3$—CO . NH^2) ha l' apparenza dell' asbesto e fonde a 194⁰.

I dati analitici della determinazione dell' azoto contenuto nell'acido fenil(1)-carbo(3)-pirrodiazolico sono i seguenti :

Gr. 0,1450 diedero cc. 27,7 di azoto alla temperatura di 18⁰ e pressione 745,5^{mm}.

calcolato per $C^9H^7N^3O^2$	trovato
22,22	22,09

Il *metil(3)-pirrodiazolo* $C^3H^5N^3$ ottenuto per ossidazione del fenil(1)-metil(3)-pirrodiazolo con permanganato potassico in soluzione acida, è incoloro, cristallino, solubilissimo nell' acqua, nell' alcool, solubile nell'etere e pochissimo nella ligroina. Assorbe avidamente l'umidità atmosferica e va in deliquescenza.

Fonde verso 94⁰, bolle a 265⁰ sotto la pressione di 760 mm. distillando inalterato.

Dà col nitrato di argento ammoniacale un composto argentico amorfo e voluminoso.

Il suo cloroplatinato cristallizza in prismi che sono solubili nell'acqua.

I dati analitici sono i seguenti :

Densità di vapore :

Gr. 0,0672, introdotti nell'apparecchio Meyer, riscaldato coi vapori di difenilammina, spostarono cc. 19,4 di aria misurati alla temperatura di 14⁰ e pressione di mm. 758.

	calcolato	trovato
Densità riferita all'H = 1	41,50	41,42
„ „ all'aria = 1	2,87	2,87
Peso molecolare	83,00	82,84

Determinazione del carbonio, dell'idrogeno e dell'azoto :

I. gr. 0,1925 diedero gr. 0,3032 di anidride carbonica e gr. 0,1088 di H^2O.

II. gr. 0,1709 diedero cc. 73 di azoto, alla temperatura di 10⁰,8 ed alla pressione di 755,6^{mm}.

III. Gr. 0,0980 diedero cc. 42,3 di azoto alla temperatura di 12⁰,2 e alla pressione di mm. 753,3.

calcolato per $C^3H^5N^3$		trovato		
		I.	II.	III.
C	43,37	42,96	—	—
H	6,03	6,28	—	—
N	50,60	—	50,68	50,74

L'*acido pirrodiazol-carbonico*, $C^2H^2N^3$—COOH ottenuto per ossidazione del metil(3)-pirrodiazolo con permanganato potassico in soluzione alcalina è una polvere bianca, cristallina, quasi insolubile nell'acqua, nell'etere e nell'alcool.

Si discioglie a freddo nei carbonati alcalini e ne viene riprecipitato da un acido minerale.

L'acqua bollente lo decompone in anidride carbonica e nel pirrodiazolo, che si discioglie nell'acqua.

Riscaldato a secco perde verso 80° l'anidride carbonica; a 120° poi, si trasforma completamente e rapidamente in pirrodiazolo.

Il *pirrodiazolo* $C^2H^3N^3$ così ottenuto, distilla a 260°, fonde fra 120-121° e sublima in aghi prima di fondere. È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, ma non è deliquescente come il metil-pirrodiazolo, non è molto solubile nell'etere anidro, dal quale però cristallizza in lunghi aghi. Ha un odore pirrazolico che ricorda quello della difenilammina.

Dà i composti ramici, mercurici, e argentico.

Ferma un cloridrato cristallino quando nella sua soluzione eterea si fa passare gas acido cloridrico secco.

I dati delle analisi, che ho eseguito sino ad oggi, sono i seguenti:

Densità di vapore:

Gr. 0,0647 (apparecchio Meyer riscaldato nei vapori di difenilammina) spostarono cc. 21,3 di aria misurati alla temperatura di 11°,6 e pressione di 755,2^{mm}.

	calcolato	trovato
Densità riferita all'H = 1	34,50	35,94
„ „ all'aria = 1	2,39	2,49
Peso molecolare	69	71,88

Determinazione del carbonio, dell'idrogeno e dell'azoto:

Gr. 0,1020 diedero gr. 0,1311 di anidride carbonica e gr. 0,0429 di H^2O.

Gr. 0,0789 diedero cc. 40,1 di azoto, misurati alla temperatura di 10°,2 ed alla pressione di mm. 758,5.

	calcolato per $C^2H^3N^3$	trovato
C	34,78	35,05
H	4,35	4,67
N	60,87	60,70
	100,00	100,42

Mi riserbo di dare fra breve tempo notizie più dettagliate sul metil-pirrodiazolo e sul pirrodiazolo.

Roma. Istituto Chimico.

Altro metodo volumetrico per dosare l'acido fosforico ;

nota di MATTEO SPICA.

(*Giunta il 18 dicembre 1891*).

Il consumo aumentato dei concimi chimici per migliorare l' agricoltura in Italia ha fatto nascere il bisogno di avere dei metodi rapidi ed esatti per conoscere la ricchezza dei loro principali costituenti : azoto, acido fosforico, potassa.

L' acido fosforico , specialmente per la presenza del ferro, dell' allumina , del manganese , ecc. riesce difficile a dosarsi con i metodi comuni. Infatti spesso si è deplorata la contraddizione dei risultati di uno stesso concime analizzato da diversi sperimentatori.

Ultimamente per impulso del Ministero di Agricoltura , le Stazioni agrarie del Regno si sono occupati dell' argomento ed il Dott. Martinotti modificando il metodo descritto nel dizionario di Wurtz (Tom. II, pag· 985), il Prof. Oliveri coll'attacco al clorato potassico ed il Dott. Mancuso-Lima applicando il metodo di Logos, sono riusciti a dosare l' acido fosforico nelle scorie Thomas

con metodi facili ed esatti, ma costosi per l'impiego costante o del molibdato o del citrato ammonico.

Nel ritornare sull'argomento mi son proposto applicare il metodo volumetrico, sopra la soluzione della scorie od altro concime, precedentemente sbarazzata di tutte quelle sostanze che ne impediscono la esatta determinazione.

Nelle mie esperienze ho fatto uso principalmente di scorie Thomas come quelle che si presentano più complesse.

Tre metodi ho posto in pratica per sbarazzarmi del ferro, manganese e allumina Il primo metodo proposto da Berzelius che consiste nella precipitazione dell'allumina, dopo avere eliminato il ferro e manganese, con silicato o carbonato sodico, riuscì infruttuoso, poichè come ebbi a constatare in molteplici analisi appositamente praticate, precipita il silicato di allumina, ma con esso si precipita anco del fosfato. Rinunziai alla separazione dell'allumina con il solfidrato ammonico per la lungaggine del metodo. Il secondo, detto metodo classico, cioè fusione della massa fosforica con silice e carbonato sodico, diede buoni risultati. La fusione venne praticata in crogiuolo di porcellana e mediante un forno Perrot; la massa fusa di aspetto porcellanico polverizzata accuratamente, lissiviata con acqua bollente si filtrò. Sul filtro rimase indisciolto, nel caso della scorie Thomas, una polvere nerastra di silicato di ferro e di manganese. Il liquido filtrato si portò a secco, ripreso con acqua rimase insolubile un po' di silicato di alluminio, si filtrò, si acidificò con acido cloridrico per decomporre il silicato sodico e si portò a secco per scacciare tutto l'acido cloridrico, si riprese il residuo con acqua e si filtrò in un pallone graduato, e lavando accuratamente la silice rimasta sul filtro, il liquido, già neutro, si portò a volume noto.

La soluzione fosforica così ottenuta era esente di ferro, manganese ed allumina e conteneva, come appresso mostreranno i risultati delle analisi, tutto l'acido fosforico esistente nella scorie Thomas o nelle miscele fosforiche appositamente fatte. Questo processo, benchè abbastanza esatto, ha bisogno di accurate manipolazioni se non si vuole incorrere in perdite.

Il terzo metodo da me seguito per riuscire ancora più spedito fu quello di attaccare in capsula di porcellana la scorie od il concime con acido solforico concentrato. Onde procedere rapidamente

la capsulina veniva scaldata alla lampada su rete metallica agitando con bastoncino di vetro, si spingeva lo scaldamento fino a scacciare quasi tutto l' acido solforico aggiunto, operazione che veniva fatta sotto un buon cammino ed avendo cura di non spingere troppo l'evaporazione dell'acido solforico.

In queste condizioni la scorie veniva disgregata mettendosi tutto l'acido fosforico in libertà e rimanendo i solfati appena umettati dal liquido acido. Si trattava quindi il contenuto della capsula con alcool assoluto il quale, lasciando indietro i solfati ed ossidi di ferro, allumina e silice, trasportava solamente la parte acida della massa. Il liquido alcoolico veniva filtrato su filtro asciutto, si lavava collo stesso alcool la massa rimasta sul filtro od i liquidi riuniti venivano svaporati a b. m. per scacciare tutto l'alcool. La soluzione acida restante poi veniva neutralizzata con soda caustica e portata a volume noto. Questa soluzione conteneva tutto l'acido fosforico che si trovava nella scorie : infatti il residuo insolubile nell'alcool assoluto ricavato da parecchie esperienze, essiccato per iscacciare il po' d' alcool che lo impregnava ed attaccato, come suggerisce il Prof. Oliveri, (V. giornale *Le Stazioni Agrarie*, voi. XX, pag. 159), con clorato potassico ed acido cloridrico non mostrò mai di contenere tracce di fosfati. Con questo processo la soluzione fosforica che si ottiene è esente di ferro, manganese ed allumina, la cui presenza potrebbe nuocere alla determinazione dell'acido fosforico.

In tutte le mie esperienze solo in un attaccato della scorie Thomas ebbi a riscontrare tracce di ferro nella soluzione, dovuto ciò al fatto di non avere spinto convenientemente l' evaporazione dell'acido solforico, però me ne sono subito sbarazzato rendendo leggermente alcalina con la stessa soda la soluzione, filtrando, lavando accuratamente il precipitato e riunendo alla soluzione l'acqua di lavaggio. Il tenue precipitato di idrato ferrico raccolto non conteneva traccia di acido fosforico. Questo inconveniente non si ripetè attaccando la stessa scorie con più attenzione e spingendo di più l'evaporazione dell'acido solforico.

Isolato nei modi anzidetti l' acido fosforico, riesce facile il dosarlo sia volumetricamente, come ora dirò, sia precipitandolo direttamente con miscuglio magnesiaco facendo a meno del citrato ammonico e del molibdato.

Procedimento volumetrico.

Avuta la soluzione fosforica nel modo descritto esente di ferro, manganese ed allumina, si procede al dosaggio volumetrico dell'acido fosforico.

Il metodo Leconte e Pincus all' acetato di uranio, il migliore tra quelli conosciuti, offre non poche difficoltà sia per l'incertezza della reazione, sia per le molteplici manualità per titolare e dosare la soluzione di uranio. Per semplicità ed esattezza, ed anco un po' per eleganza di reazione, ho preferito il metodo seguente:

Il fosfato di ferro che si ottiene aggiungendo ad una soluzione fosforica neutra un sale ferrico, è una sostanza bianca, gelatinosa, insolubile nell' acqua, nel fosfato e solfato sodico; solubile in $\frac{1}{12500}$ di acqua satura di acido carbonico e negli acidi, meno che nel fosforico. Approfittando di questa proprietà del fosfato di ferro $(PO_4)_2Fe_2$ pensai dosare l'acido fosforico delle soluzioni fosforiche, preparate nel modo indicato avanti, con una soluzione titolata di allume ferrico-potassico, servendomi come indicatore della soluzione acquosa di acido salicilico. Perciò ad una parte aliquota della soluzione neutra come sopra preparata già limpida, incolora, si aggiunge una goccia di soluzione di acido salicilico e poi si versa con una buretta graduata a decimi la soluzione di allume ferrico. La reazione avviene a freddo.

La prima goccia di soluzione ferrica produce nel saggio una opalescenza che si muta con successive aggiunte in precipitato bianco, gelatinoso. Si arriva al termine dell' operazione quando la soluzione ferrica, precipitato tutto l' acido fosforico, manifesta la sua eccedenza col colorire di un bello ametista la soluzione già bianca. Allora è terminata l'operazione e non si ha che calcolare.

Pria di dare i risultati da me ottenuti, è bene che faccia notare come sia condizione assoluta di rendere la soluzione da dosare perfettamente neutra; ciò per evitare che nel caso di alcalinità abbia a formarsi dell' idrato ferrico, o che invece, essendo la soluzione acida, abbia a fare disciogliere il precipitato ferrico che va formandosi. Per neutralizzare esattamente io aggiungevo alla soluzione fosforica una goccia di fenolftaleina.

In quanto a colpire il segno preciso in cui è terminata l'opera-

zione ho potuto rilevare che è bene aspettare qualche minuto prima che si dia il giudizio e ciò per dare il tempo che il precipitato gelatinoso si depositi, lasciando una zona limpida soprastante, almeno di mezzo centimetro di spessore, attraverso la quale si può vedere nettamente se vi è appur no colorazione leggermente rosea od ametista; giudico indispensabile questo perchè proprio sul finire della reazione il precipitato bianco assume una lievissima tinta giallognola, forse per alterazione del fosfato ferrico alla luce od all'aria, per cui si può esser tratti in inganno. La reazione adoperando l'acido salicilico come indicatore è del resto squisitissima e non può sfuggire.

È superfluo rammentare, come del resto in tutti i saggi volumetrici, che si perviene a risultati esatti aggiungendo goccia a goccia la soluzione ferrica.

Ho preferito la soluzione di allume di ferro agli altri sali ferrici, appunto perchè questa offre la garenzia di fornire soluzioni neutre.

Il titolo della soluzione ferrica da me adoperata veniva stabilito ogni volta con una soluzione di fosfato-sodico-ammonico.

Fra i sali fosforici scelsi il fosfato-sodico-ammonico, come quello che si può ottenere più puro e ben cristallizzato.

Riporto quì i risultati avuti nel controllo della soluzione fosforica.

Gr. 2,9439 di fosfato-sodico-ammonico cristallizzato ($PNaHNH_4O_4 + 4H_2O$) purissimo, furono disciolti in un litro di acqua distillata. In questa soluzione fosforica si è dosata l' anidride fosforica allo stato di pirofosfato magnesiaco. Si ottenne così da cc. 50 di soluzione gr. 0,07815 di $P_2Mg_2O_7$ corrispondenti a gr. 0,049992 di P_2O_5. La teoria in cc. 50 della sudetta soluzione richiede gr. 0,05 di P_2O_5.

Titolai la soluzione ferrica (allume di ferro) in modo che 10 cc. di essa veniva a saturare 10 cc. della superiore soluzione fosforica; per conseguenza 1 cc. di soluzione ferrica corrispondeva a gr. 0,001 di P_2O_5.

Titolata in questo modo la soluzione ferrica passai al saggio delle soluzioni fosforiche preparate con i due metodi avanti descritti.

1ª *Soluzione fosforica.*

È stata preparata per disaggregazione con acido solforico ed estrazione con alcool. In questa esperienza ho adoperato la scorie Thomas inviata tempo addietro a questa Stazione Agraria dal Ministero di Agricoltura e da me ripetute volte analizzata coi metodi Oliveri, Mancuso e Martinotti e contenente il 16,80 % di P_2O_5. Grammo 1 di scorie fornì una soluzione finale di cc. 100.

I. cc. 10 di soluzione fosforica richiesero cc. 16,8 di soluzione ferrica.

II. cc. 20 di soluzione fosforica richiesero cc. 33,5 di soluzione ferrica.

III. cc. 25 di soluzione fosforica richiesero cc. 42,1 di soluzione ferrica.

Questi numeri danno una media di cc. 16,86 per ogni 10 cc. di soluzione fosforica.

Il valore di cc. 16,86 di soluzione ferrica è di gr. 0,01686 di P_2O_5 corrispondenti quindi per 100 di scorie a 16,86 di P_2O_5.

2ª *Soluzione fosforica.*

Preparata come la precedente da una miscela di fosfato-sodico-ammonico (contenente gr. 0,3395 di P_2O_5), allume potassico gr. 0,5; cloruro ferrico gr, 0,25.

Soluzione fosforica finale cc. 50 :

I. cc. 10 di soluzione fosforica richiesero cc. 67,8 di soluzione ferrica.

II. cc. 5 di soluzione fosforica richiesero cc. 33,9 di soluzione ferrica.

III. cc. 30 di soluzione fosforica richiesero cc. 203,7 di soluzione ferrica.

Questi dati corrispondono a :

P_2O_5 trovato	P_2O_5 richiesto
0,0678	0,06790
0,0339	0,03395
0,2037	0,20370

3ª *Soluzione fosforica.*

Preparata come le precedenti da un perfosfato minerale contenente il 13,80 per °/₀ di P_2O_5 come ripetute volte ebbi cura di controllare col metodo Oliveri per pesata.

Perfosfato adoperato gr. 1. Soluzione finale cc. 100.

I. cc. 10 di soluzione fosforica richiesero cc. 13,80 di soluzione ferrica.

II. cc. 20 di soluzione fosforica richiesero cc. 27,50 di soluzione ferrica.

III. cc. 30 di soluzione fosforica richiesero cc. 41,30 di soluzione ferrica.

La media per ogni 10 cc. di soluzione fosforica è di cc. 13,7666.

Il valore di cc. 13,7666 di soluzione ferrica è di gr. 0,0137666 di P_2O_5 corrispondenti in 100 di concime a 13,7666 di P_2O_5.

Le soluzioni fosforiche ottenute col metodo della fusione della scorie Thomas e della miscela artificiale dosate col metodo volumetrico sudetto hanno dato ;

	P_2O_5	
	trovato	richiesto
Scorie Thomas	16,914	16,80
Miscela fosforica	0,3392	0,3395

Palermo. R. Stazione Agraria. 5 gennaio 1892.

Sul calore specifico del diamante;

Nota di CARLO EMILIO CARBONELLI.

(*Giunta l'8 dicembre 1891*).

Esaminando la tavola di Mendelejeff, osservai già da parecchi mesi una particolarità, che, benchè non l'abbia visto finora notata da altri , mi pare possa avere una certa importanza. In questo tempo , confrontando idee e risultati di esperienze mie e di altri, abbozzai una teoria, attorno alla quale sto tuttora lavorando, che escluderebbe l'idea di una coincidenza fortuita in quanto sono per

esporre. L'aver ritardato a pubblicare certe mie osservazioni speciali, mi procurò la sorpresa di vederle pubblicate da altri, e perciò, rinunciando ad una pubblicazione completa, comincio una serie di note staccate, riservandomi di sintetizzare i concetti teorici che ne deriveranno.

Da quando si cominciò a riconoscere il grandissimo valòre della ipotesi d' Avogadro, venendo ai nostri giorni, si nota la sempre crescente importanza della conoscenza dei pesi molecolari. I nuovi metodi escogitati, e causa tuttora di una interessantissima discussione, non sono in sostanza che una più estesa applicazione della grande legge di Avogadro. La crioscopia, i metodi fondati sulla pressione osmotica, la tensione di vapore, la dissociazione elettrolitica, dipendono dal concetto che in analoghe condizioni si trovano corpi ugualmente dilatati. Mi spiego. Se in litri 22,251 vi sono a 0^0 ed a 760 mm. di pressione, gr. 36,5 di HCl, le sue molecole, sia questo stesso peso sciolto in acqua o allo statò di gaz, si trovano alla stessa distanza, e le proprietà corrispondenti, compatibilmente colla densità del mezzo, saranno invariate, o almeno ridotte in base ad un coefficiente costante.

Lo scopo però di tutte queste ricerche, è specialmente lo studio delle molecole complesse dei composti organici. Alcuni chimici e fisici, fra i quali G. Meyer [1], applicarono questi metodi alla determinazione del peso molecolare dello zolfo, del fosforo nei relativi solventi neutri, e dei metalli solubili nel mercurio. All'infuori di questi lavori, ai quali mi parve si dovesse dare maggiore importanza, io non conosco altro in proposito.

La conoscenza del numero di atomi costituenti la molecola gazosa di un corpo, è un elemento prezioso per lo studio dello stato solido e liquido, e serve a spiegare parecchie proprietà chimiche del corpo.

Una norma per queste ricerche mi parve trovare nella classificazione di Mendelejeff, ed oltre a ciò una relazione semplice fra la valenza di un elemento, rispetto all'idrogeno, e la complessità della sua molecola gazosa.

[1] G. Meyer, " Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Metalle. " Cfr. Chemisches Central-Blatt., 1891, Bd. II, N. 3, p. 102.

Restringendo i miei studii ai metalloidi, nel 7° gruppo della tavola, trovo : Fl . Cl , Br , I.

Di questi 4 elementi fu determinata la densità gazosa, e si trovò uguale al peso di combinazione coll' H. Da ciò si concluse che hanno molecola biatomica.

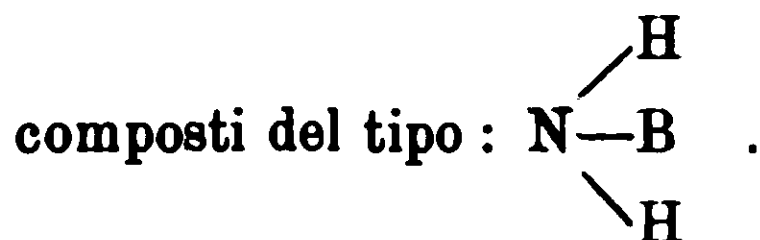
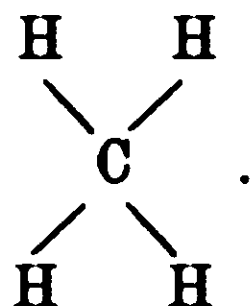
Il 6° gruppo contiene : O , S , Se . Te. L' O ha molecola biatomica, però può trovarsi allo stato allotropico d' ozono , ossia con tre atomi nella molecola. Lo zolfo esatomico a 500° diventa triatomico a 633° (Troost). Selenio e tellurio hanno molecola triatomica [1].

Il 5° gruppo contiene : Az , Ph , As , Sb. L' Az è biatomico , e finora non si conoscono stati allotropici suoi, quantunque Berthelot abbia osservato che sotto l' azione dell' effluvio elettrico diventa più attivo [2]. Ma il fosforo e l' arsenico hanno molecola gazosa tetratomica [3].

Nel 4° gruppo eccoci al carbonio. Per analogia potrebbe avere 5 atomi nella molecola gazosa. Supponiamo per un momento che abbia molecola pentatomica, ed esaminiamo le valenze dei corpi succitati riguardo all'idrogeno.

Gli elementi del 7° gruppo si combinano atomo ad atomo coll'H, e formano composti del tipo : HCl.

Quelli del 6° gruppo si combinano con 2 atomi di H, e formano composti del tipo : $O\langle^{H}_{H}$.

Quelli del 5° gruppo si combinano con 3 atomi di H, e formano composti del tipo : $N\begin{matrix} / H \\ — B \\ \backslash H \end{matrix}$.

Il Carbonio si combina con 4 H, e forma : $\begin{matrix} H & & H \\ & C & \\ H & & H \end{matrix}$.

Noi vediamo in tutto ciò, il numero d'atomi in queste molecole

(1) A. Gautier, " Cours de Chimie. Paris, 1887, tome 1er, p. 178.

(2) P. Schützenberger, " Traité de Chimie générale, „ vol. 1er, p. 304.

(3) A. Gautier, op. cit., p. 34.

composte, rimanere costantemente uguale al numero d'atomi contenuto nella molecola gazosa dell'elemento. In altri termini, lo zolfo, ad es., ha molecola triatomica e si potrebbe rappresentare: $S\langle^{S}_{S}$, l'acido solfidrico ha pure molecola triatomica, e si rappresenta: $S\langle^{H}_{H}$. Un atomo di H ne sostituisce uno di zolfo, lasciando inalterato il tipo. Di quì partendo, ho intrapreso uno studio sulle valenze che mi riservo di pubblicare; per ora, lasciando da parte qualunque ipotesi, noto il fatto che così esattamente si verifica, e cioè: *La valenza di ciascuno degli elementi considerati, rispetto all' idrogeno, è data dal numero di atomi contenuti nella molecola gazosa, diminuito di uno.*

L'ipotesi che il carbonio abbia molecola pentatomica, è verificata dalla sua tetravalenza per l'H.

Riguardo alla valenza rispetto altri elementi, mi riservo di esporre i miei risultati a studio finito. Si può però a priori vedere, che il numero e la complessità dei composti di un dato elemento sono in relazione stretta colla complessità della sua molecola gazosa. Nel carbonio e nei suoi composti si nota inoltre la tendenza ad unirsi gli atomi tra di loro nella stessa molecola.

Una domanda spontanea che sorge prima nel problema della costituzione della materia allo stato solido e liquido, è: Le molecole sono esse stesse ravvicinate nel liquefarsi o solidificarsi della sostanza, che esse costituiscono, serbando la loro *individualità*, oppure la perdono? Qualunque ipotesi in proposito non potrebbe condurre ad una risposta affermativa o negativa in generale, ma impone una riserva per i casi speciali.

Le proprietà fisico-chimiche degli elementi, utilizzate per la ricerca, dànno risposte sufficientemente concordanti in molti casi, per ora mi limito a notare che l' equilibrio molecolare allo stato gazoso varia da corpo a corpo anche con ugual numero di atomi nella molecola gazosa. Come, per es., non si ottenne finora in modo certo la dissociazione dell' idrogeno [1]; noi sappiamo che la den-

[1] Eilhardt Wiedemann. Cfr. Lothar Meyer, « Les théories modernes de la Chimie », vol. II, p. 62.

sità del vapore di jodio a 1200° segnala una quantità di molecole dissociate (1). Lo zolfo è tipico per varii gradi di dissociazione. Difatti passa da 6 a 3, da 3 a 2 a temperature non troppo elevate (2). L'ossigeno può considerarsi un ozono dissociato.

Anzi pare che la complessità della molecola gazosa sia una caratteristica dei metalloidi, e più precisamente dei corpi ebe presentano maggiori variazioni di valenze, varietà di struttura, e irregolarità di comportamento fisico. Es.: zolfo (3).

Tutti i metalli, propriamente detti, dei quali si è potuto misurare la densità di vapore hanno molecola ad un atomo solo. Col metodo della diffusione G. Meyer ha ultimamente determinato il peso molecolare, collo stesso risultato, di quelli solubili nel mercurio.

Ora, si sapeva fin dalle prime discussioni sulla legge di Dulong e Petit, che i metalli seguono detta legge con molto maggiore esattezza dei metalloidi. Le cosidette eccezioni erano costituite da questi, e precisamente dai metalloidi a maggiori valenze e presentanti stati allotropici molteplici (4).

Clausius colla nozione del calore specifico assoluto ha dato la vera espressione alla legge di Dulong e Petit, attribuendo gli scarti a lavori interni.

Weber, forse più preoccupato d'averi numeri soddisfacenti, che di dare il vero significato alla legge, fece le sue belle determinazioni dei calori specifici ad alte temperature, e delle loro variazioni. Però chiunque studii una coincidenza numerica sperimentale deve badare che i numeri siano presi nelle stesse condizioni per tutti i corpi considerati, perchè, specialmente nei corpi in cui l'elemento di calcolo cercato varia moltissimo, non si può sceglierne indifferentemente il valore. In questo caso poi perde il suo significato generale la legge stessa come appoggio e conseguenza della teoria cinetica dei gaz, quando per i varii corpi si piglino i calori specifici a temperature differenti.

L'ipotesi, che consiglia di scegliere i calori specifici a tempera-

(1) A. Gautier, loc. cit., p. 34.

(2) A. Gantier, loc. cit., p. 178.

(3) M. Hanriot, " Hypothèse sur la constitution de la matière ", p. 93-94. Paris, 1880.

(4) Schützenbarger, loc. cit., p. 241-242.

ture egualmente distanti dal punto di fusione [1], non è definita nei termini stessi, perchè nulla ci dice che allo stesso numero di gradi al disotto del rispettivo punto di fusione, i varii corpi si trovino in condizioni paragonabili, e poi ci sono gli infusibili, che sono appunto quelli che originano la discussione. Se la distanza dal punto di fusione si piglia in una certa relazione dipendente dalla natura del corpo, bisogna prima conoscere questa relazione per sceglierlo.

Con queste considerazioni adunque, e, basandomi sul fatto che il calore specifico molecolare dei gaz, a pressione costante, è molto prossimo alla costante di Dulong e Petit, fatto certamente non accidentale, mi son persuaso che il calore specifico anche del corpo semplice solido, va riferito all'ultimo *elemento fisico-chimico*, costituente il solido stesso.

Mi spiego. Negli elementi a molecola monoatomica il calore specifico allo stato solido va moltiplicato per il peso atomico stesso per avere la costante, ma per quelli, in cui conserva la sua individualità la molecola gazosa, bisogna moltiplicare il calore specifico per il peso molecolare. In generale però l' edificio molecolare è distrutto allo stato solido dall'attrazione reciproca degli elementi condensati, che riduce nelle stesse condizioni tutti gli atomi, e non lascia distinzioni in aggruppamenti parziali di questi. Ma questo fatto non succede però in tutti i corpi. Alcuni conservano più o meno completamente la loro molecola individualizzata. In questi si avrà variazione di calori specifici e quindi eccezioni alla legge relativa [2].

Se noi consideriamo infatti il calore specifico da 0^0 ad 1^0 del carbonio allo stato di diamante, abbiamo, secondo Weber (interpolando fra $+ 10^0$ e $- 10^0$).

$$C = 0{,}10415$$

Supponendo la molecola del diamante pentatomica, essa peserà:

$$5 \times 12 = 60 = M$$

(1) Schützenberger, op. cit., p. 248.

(2) Hanriot, loc. cit., p. 93-94. Schützenberger, loc. cit., p. 242.

ed il calore specifico bisognerà moltiplicarlo per 60 e non per 12, e si avrà difatti:

$$CM = 0,10415 \times 60 = 6,249$$

il quale numero soddisfa la legge.

Questo risultato, ammessa l'ipotesi mia, significherebbe:

1° Che nel diamante il carbonio conserva, come ultimo *elemento fisico-chimico* la sua molecola pentatomica.

2° Che in conseguenza il suo raggruppamento atomico non è omogeneo.

3° Che la sua densità di vapore sarebbe 30 per H = 1.

4° Che anche il diamante entra nella legge dei calori specifici.

Tnttociò io l'ottenni con una ipotesi molto semplice e che non contraddice, a mio vedere, nulla di quanto è stabilito, mentre l'assumere il calore specifico ad alte temperature, diverse da corpo a corpo, sfalsa il significato della legge stessa.

I lavori di Clausius, di Hirn, di Moutier, ecc., dimostrano che la legge dei calori specifici dipende ed è un caso particolare della teoria cinetica dei gaz, e non è che l'espressione con dati termici della costanza della forza viva molecolare a parità di temperatura e di pressione. Quindi è indispensabile quest' ultima condizione, perchè la coincidenza numerica appaia, quale è, una legge naturale.

Questa legge ci dice che per i solidi l' *elemento fisico-chimico*, ultimo costitutivo, si comporta, rispetto al calore, nella stessa maniera della molecola gazosa. D'altra parto il postulato di Clausius ci dice che non vi è scambio di energia tra corpi alla stessa temperatura, qualunque essi siano. La conclusione di ciò è ovvia. Tanto la molecola gazosa, quanto l'*elemento fisico-chimico nel solido alla stessa temperatura, possiedono uguale forza viva.* In altri termini: *In identiche condizioni fisiche l' energia elementare è costante per tutti i corpi*, intendendo per *elemento* o l' atomo chimico, o la molecola gazosa, più o meno integralmente conservata nel solido colla sua individualità.

Moutier (1), nella sua classica memoria sullo stato solido, di-

(1) Moutier, " Sur l' état solide. " Ann. de Phys. et Chim., 4.e série, tome XXIV, p. 306.

mostra che il calore specifico volgare è il triplo del calore specifico assoluto. Ma l'avere egli scritto sotto l'influenza della teoria degli equivalenti, e la trascuranza in cui lasciò le cosidette eccezioni alla legge di Dulong e Petit, lo condussero a conclusioni che possono parere in contraddizione colle mie. Ora facilmente si può osservare che il punto materiale da lui considerato, e che lui fa coincidere con l'atomo chimico per la grande maggioranza dei solidi (tutti i metalli) coincide di fatto, per taluni invece, bisogna all'atomo sostituire la molecola che integralmente o no conserva la sua individualità.

Nel diamante la molecola gazosa si conserva integralmente, e ciò spiegherebbe la sua refrattarietà alle alte temperature, agli agenti chimici, la sua grandissima condensazione, il suo alto indice di refrazione (Nasini), ecc.

Per ora non tratto delle altre eccezioni (boro, silicio), che saranno oggetto d'un' altra mia memoria, dovendo assicurarmi della esattezza di alcuni dati. Premetto però fin d' ora che anche per essi trovai coincidenze numeriche analoghe a quelle che quì ho esposto per il diamante (1).

Laboratorio Capranica di Chimica Fisiologica nella R. Università di Genova, 20 novembre 1891.

---

(1) Recentissimamente il prof. Egidio Pollacci, nel suo " Corso di Chimica Medico-Farmaceutica „ (Milano 1892), conferma le mie idee sovraesposte colle seguenti parole: " Dal carbonio amorfo, „ come del " diamante „ non si può prendere la densità di vapore; ma è certo che esso ha un peso molecolare enorme, e la stessa sua fissità ne è una prova; l'alta temperatura a cui si è formato, ha aggregato e quasi saldati gli uni agli altri i suoi atomi. È insomma una molecola condensatissima, un corpo elementare saturato dagli stessi suoi atomi od elemeoti e che non ha tendenza ad unirsi all' idrogeno, all'ossigeno ed allo zolfo se non a temperatura elevatissima. Ad un'alta temperatura però la molecola carbonosa si semplifica, ed i suoi atomi, dissociandosi o liberandosi in qualche modo gli uni dagli altri, divengono allora atti a contrarre numerose ed importanti combinazioni.

Sul potere assorbente dei sali colorati in rapporto colla dissociazione elettrolitica;

Nota di G. MAGNANINI.

(*Giunta il 20 dicembre 1891*).

Lo studio delle soluzioni diluite delle sostanze è stato in questi ultimi anni oggetto di uno studio speciale, diretto particolarmente all' intento di provare se le conseguenze che si deducono dalla Teoria van't Hoff-Arrhenius sieno sempre in accordo coi fatti, e se questi fatti ricevano sempre da essa Teoria soddisfacenti spiegazioni. In modo particolare poi l' ipotesi della dissociazione elettrolitica ha dato luogo a più notevoli discussioni, dalle quali essa sembra acquistare una base sempre più salda (1).

Fra i differenti fenomeni i quali sono stati dagli autori presi in considerazione per rapporto alla dissociazione elettrolitica, vi ha anche quello del potere assorbente delle sostanze, e, più particolarmente, *dei sali colorati*; ed è stata introdotta l' idea che il colore di molte soluzioni saline possa essere determinato dalla natura degli joni che vi sono contenuti, e, più precisamente, che i raggi luminosi, per le differenti lunghezze di onda, subiscano nell' attraversare le soluzioni dei sali colorati degli assorbimenti, i quali dipendano *quantitativamente* anche dalla natura degli joni attraversati (2).

Così l'Ostwald nella sua Memoria, *Zur Dissociations-Theorie der Elektrolyte* (3), parlando del cianuro complesso $K_2Ni(CN)_4$, e ricordando che questo sale in soluzione sufficientemente diluita non viene immediatamente decomposto dall'acido cloridrico, esprime la sua opinione che in tali soluzioni non sia contenuto il Nichelio allo stato di jone, anche perchè, egli dice, tutti i sali i quali contengono joni di nichelio sono colorati in verde, Arrhenius (4) ri-

(1) Vedi anche la polemica Traube-Arrhenius nei Berl. Berichte 1890-1891.

(2) Vedi il Capitolo " Farbe der Salzlösungen " nell' Ostwald's Lehrbuch II Aufl., pag. 798.

(3) Zeitschr. f. Phys. Chem. III, 601.

(4) Vedi Bemerkungen zu Herr. J. Traube's, " Kritik der Hypothese der elektrolytischen Dissociation. " B.B. XXIV, 225.

spondendo alle obbiezioni mosse da J. Traube contro l'ipotesi della dissociazione elettrolitica, ed in modo particolare per spiegare perchè ([1]) lo stesso atomo di ferro allo stato di jone presenti colori diversi nelle soluzioni di solfato ferroso, di cloruro ferrico, di solfocianato ferrico e di bleu solubile di Berlino, osserva che: in soluzione di $FeSO_4$ esiste l'jone Fe carico di una quantità di elettricità positiva eguale a 2, nel caso invece del $FeCl_3$ l'jone Fe si trova carico di una quantità di elettricità eguale a 3; inoltre nel bleu solubile di Berlino il ferro esiste allo stato di jone complesso $Fe_2(CN)_6$ e nelle soluzioni del solfocianato ferrico, ottenuto da un sale ferrico con solfocianato potassico, la colorazione rossa, secondo le ricerche di Krüss e Moraht, si deve attribuire ad un sale $K_9Fe(CNS)_{12}$, dove il ferro esiste nello stato dell'jone $Fe(CNS)_{12}$ carico di una quantità di elettricità negativa eguale a 9 unità. Io ho dimostrato, nel corso di questo anno ([2]), che nelle soluzioni di cloruro ferrico e solfocianato potassico, non esiste invece questo sale complesso $K_9Fe(CNS)_{12}$, ma che la colorazione rossa si devo attribuire al solfocianato ferrico $Fe(CNS)_3$ che si è formato. Per conseguenza, volendo mantenere il concetto introdotto sul colore degli joni, si dovrebbe per lo meno ammettere che, nelle soluzioni di solfocianato ferrico, la colorazione è dovuta alla parte di salo elettroliticamente non dissociata.

Così pure nel caso del manganato K_2MnO_4. e del permanganato potassico $KMnO_4$, la differente colorazione dovrebbe ([3]) essere determinata dalla differente quantità di elettricità propria all'jone MnO_4 nei due sali diversi.

Questa idea di attribuire agli joni delle colorazioni proprie, non è ancora, si può dire, stata sottoposta ad un esame rigoroso, sebbene il problema presenti il massimo interesso non solamente dal punto di vista della teoria della dissociazione, ma anche in riguardo alla colorimetrìa, quale mezzo di misura della concentrazione delle soluzioni di sostanze colorate. È noto infatti che, la quantità di luce la quale viene assorbita nel passaggio attraverso

([1]) Vedi Traube, B.B. XXIII, 3521.

([2]) Vedi la mia Nota in questa Gazz. chim., e la Memoria negli Atti del R. Istituto Veneto, serie VII, tomo II, pag. 365.

([3]) Vedi anche Traube, B.B. XXIV, 739.

alle soluzioni colorate, dipende dallo spessòre dello strato assorbente, o, ciò che Beer ha dimostrato essere la medesima cosa, dalla concentrazione della sostanza la quale esercita l'assorbimento. La relazione poi che lega la quantità di luce assorbita alla concentrazione, è una funzione logaritmica, ed è subordinata alla condizione che, nelle differenti concentrazioni che si esperimentano, *lo stato molecolare della sostanza colorante resti sempre lo stesso.*

Questa legge dell'assorbimento è stata provata giusta con misure fotometriche da Bunsen e Roscoe ([1]), Zöllner ([2]), Vierhordt ([3]), Glan ([4]), Pulfrich ([5]), ed altri, sempre però entro limiti di concentrazione non molto estesi, essendo pure state osservate delle eccezioni in parecchi casi ([6]), dove la natura dei corpi studiati lasciava supporre probabili dei cangiamenti chimici coll'aumentare della diluizione. Anche io nel mio citato lavoro ([7]) ho osservato, ancora una volta, che il solfocianato ferrico fa eccezione alla legge dell' assorbimento, perchè viene dissociato idroliticamente, in una misura la quale dipende dalla diluizione.

Ora è chiaro che, nel caso della ipotesi della colorazione degli joni, siccome sul grado della dissociazione della sostanza colorante ha influenza la quantità di acqua solvente, la legge di Beer devo fare eccezione per tutti quei sali per i quali si vuole ammettere un potere colorante proprio all' jone positivo o al negativo ([8]).

Solamente che le misure fotometriche fatte fino ad ora, in verificazione della legge di Beer, per i sali colorati, non portano, credo, nessun contributo rigoroso alla soluzione di questa questione, principalmente perchè gli strumenti che si adoperano non

([1]) Pogg. Ann. **101**, 248.

([2]) Ibid. **109**, 244.

([3]) " Dio Anwendung " etc.

([4]) Wied. Ann. **3**, 54.

([5]) Ibid. **14**, 177.

([6]) Settegast, Walten, C. v. Noorden ed altri.

([7]) Nella traduzione tedesca di un sunto di questo lavoro, pubblicato nello Zeitsch. f. Phys. Chem. VII, 1, e precisamente nell' ultimo periodo, la ragione dell'influenza dell'jone CSN, si trova espressa in un senso alquanto diverso da quello col quale è stata da me espressa nella Memoria originale.

([8]) Lo stesso vale anche nel caso che si voglia attribuire la colorazione alla parte non dissociata, o contemporaneamente ad entrambe.

permettono che quelle misure vengano con sufficiente esattezza estese, per uno stesso campo dello spettro, a soluzioni di concentrazione molto diversa. In tali condizioni le variazioni nel grado di dissociazione di quegli elettroliti sono abbastanza piccole, e le anomalìe che dovrebbero verificarsi cadono facilmente nel limite degli errori di osservazione.

In un recentissimo lavoro col titolo *Absorptions-Spectralanalyse sehr verdünnter Lösungen* (¹), il signor Knoblauch ha tentato di risolvere la questione, osservando collo spettroscopio gli spettri di assorbimento di quelle soluzioni, nelle quali la diminuizione di concentrazione c veniva compensata da un aumento corrispondente nello spessore d dello strato assorbente, cosicchè per le differenti soluzioni, il prodotto cd veniva mantenuto costante. Knoblauch ha così comparato successivamente fra di loro soluzioni corrispondenti di differenti elettroliti colorati, le cui concentrazioni variavano fin' anche nel rapporto di 1 : 10000, ed ha osservato che la posiziono delle bande e l' aspetto generale dello spettro erano nei differenti casi sempre gli stessi. Da questo egli ha concluso che il comportamento degli elettroliti studiati, rispetto allo spettroscopio, *è in contraddizione colla teoria della dissociazione.* Per quei corpi, e sono parecchi, pei quali si osserva un cangiamento nello spettro di assorbimento, l' autore ammette l' azione idrolitica del solvente.

A me sembra veramente che i risultati, e sopratutto le conseguenze, del signor Knoblauch sieno alquanto discutibili.

Osservo anzitutto che l' autore non ha, per gli spettri studiati, fatto nessuna delle misure fotometriche, le quali sole, a mio credere, possono servire in modo assoluto, alla soluzione del problema che egli si è proposto. Di più la comparazione degli spettri, proprii alle soluzioni corrispondenti, non è stata fatta osservando contemporaneamente i due spettri nello stesso strumento, il che sarebbe stato piuttosto difficile, ma rivolgendo lo spettroscopio ora verso l'una, ora verso l'altra soluzione assorbente. Se, per conseguenza, il signor Knoblauch, osservando successivamente gli spettri di assorbimento delle soluzioni di differente concentrazione, non si è accorto di alcuna diversità, sorge il dubbio se questo non

(¹) Wied. Ann. XLIII, 738.

possa anche ritenersi dovuto alla imperfezione dell'occhio, incapace a giudicare, in tal modo, di piccole differenze.

Osservo inoltre che per molti sali, quali il ferricianuro potassico studiato dal Knoblauch, la dissociazione elettrolitica è già molto notevole anche per le soluzioni relativamente concentrate, dove circa i $^4/_5$ delle molecole si trovano dissociate negli joni. Per questi sali quindi una variazione di concentrazione nel rapporto di 1 : 10000 è, nel senso considerato dal Knoblauch, completamente illusoria, giacchè difatti la quantità di joni attraversati dai raggi luminosi, varia solamente nel rapporto di $^4/_5$: 1. Per il caso del solfato di rame, dove per le concentrazioni estreme il grado di dissociazione varierebbe [1] nel rapporto di circa 0,18 : 1, il signor Knoblauch ha osservato che il carattere dello spettro è sempre lo stesso. Però questa osservazione non prova, rigorosamente, ancor nulla contro l'ipotesi della colorazione degli joni; infatti si potrebbe attribuire la colorazione delle soluzioni di solfato di rame unicamente alla presenza degli joni Cu, nel qual caso il carattere dello spettro potrebbe, per le differenti concentrazioni, restare sempre lo stesso [2], esercitandosi l'influenza della dissociazione unicamente nel senso di aumentare l' intensità dello assorbimento. Questa differenza nella intensità avrebbe potuto in ogni caso rendersi apprezzabile, il signor Knoblauch non ha però, anche in questo fatto nessuna misura fotometrica.

Più dimostrativo sembra essere il comportamento dei sali di eosina. Il signor Knoblauch ha infatti constatato il fatto, che i sali di eosina, osservati anche a diluizioni considerevoli (milioni di litri di solvente per ogni grammimolecola) presentano degli spettri nei quali le bande caratteristiche si trovano spostate di posizione a seconda che il metallo è monovalente, (K, Na o Ag), o polivalente (Cu, Al). Dovendosi ammettere che, alle enormi diluizioni sperimentate, quei sali di eosina sieno completamente dissociati, riesce davvero difficile spiegare come per es., nel caso

[1] Sul grado di dissociazione dei sali e degli acidi forti vedi A. A. Noyes Zeitsch. f. Phys. Chem. 6, 261.

[2] Ricordo in questa occasione che talvolta una stessa sostanza anche allo stato liquido può dare lo stesso spettro che dà allo stato gazoso; quale esempio di questo comportamento cito quello della ipoazotide.

dei sali di K e di Cu, lo stesso jone, $C_{20}H_6Br_4O_5$ presonti una differenza nell'assorbimento. L'importanza di questo argomento può peraltro dai fautori della ipotesi della colorazione degli joni, venire impugnato dalla osservazione che, per le eosine, la posizione delle bande di assorbimento dipende anche dalla natura del solvente [1]. Questa influenza del solvente si osserva in molti casi, e sembra in generale collegata al suo potere rifrangente e dispersivo [2].

Ora si potrebbe sospettare che, nel caso dei sali di eosina, la influenza di un jone monovalente quale il K o l'Ag, si esercitasse per rispetto all'jone colorato $C_{20}H_6Br_4O_5$ in un modo differente da quello dell'influenza di un jone di un metallo polivalente quale il Cu, e ciò analogamente come una differenza nella natura del solvente porta di frequente, e nel caso speciale per l'eosina stessa, ad una differenza anche nel potere di assorbimento. Io non sarei punto propenso a ritenere probabile un simile modo di influenza, ma non posso però disconoscere che esso potrebbe anche venire supposto.

Tutto considerato, si può perciò convenire che, sebbene il lavoro del signor Knoblauch non porti propriamente una soluzione al problema che l'autore si è proposto, tuttavia il lettore è tratto a preferenza a credere che sul fenomeno dell'assorbimento luminoso nelle soluzioni acquose dei sali colorati, la dissociazione elettrolitica non eserciti nessuna azione.

Come io ho già fatto osservare, il metodo fotometrico è il solo propriamente atto a risolvere la questione, di cui è parola nella presente Nota, ed essa sarebbe già stata definitivamente risolta, se le misure fotometriche fatte allo scopo di verificare l'esattezza della legge di Beer, si potessero estendere, per uno stesso campo dello spettro, a soluzioni di concentrazione molto diversa, tali da presentare una differenza molto notevole nel grado di dissociazione elettrolitica. Io mi sono per conseguenza occupato, nelle misure fotometriche da me fatte e delle quali do quì notizia, di studiare quelle soluzioni le quali, pure avendo una medesima concentrazione, pre-

(1) Vedi H. W. Vogel Practische Spectralanalyse, Berlin 1889, pag. 370.
(2) Vedi Vogel, pag. 123.

sentino gradi di dissociazione elettrolitica sufficientemente diversi tra loro.

È noto che la dissociazione di un corpo dissociabile diminuisce tutte le volte che si introduce nel medesimo spazio uno dei prodotti della dissociazione ; un esempio notorio di questo fenomeno è quello presentato dal cloruro ammonico, il quale si forma dai suoi prodotti di dissociazione tutte le volte che si introduce nello spazio da essi occupato, o l unicamente della ammoniaca od unicamente dell' acido cloridrico. W. Nernst [1] ha dimostrato che, a questo riguardo, la dissociazione elettrolitica corrisponde alla dissociazione del cloruro di ammonio e delle altre sostanze dissociabili. Così aggiungendo ad una soluzione satura di clorato potassico, ovvero un altro sale di potassio fortemente dissociato, ovvero il clorato di un altro metallo, si osserva la separazione di clorato potassico allo stato solido ; cioè la solubilità di questo sale viene diminuita evidentemente perchè diminuisce il grado della dissociazione elettrolitica per il fatto dell' aggiunta di una certa quantità dell'uno o dell'altro jone. Questo comportamento è generale e tolte le eccezioni le quali dipendono da cause secondarie [2] si osserva che la dissociazione di un elettrolito viene diminuita, tutte le volte che ne venga aggiunto un secondo che col primo abbia un jone in comune.

Per risolvere quindi la questione della influenza della dissociazione sull' assorbimento dei sali colorati, io ho fatto delle misure fotometriche comparando fra di loro soluzioni dei sali colorati di medesima concentrazione, ma a cui si aggiungevano, in uno stesso volume, altri sali od acidi incolori, molto dissociati ed aventi coi primi un jone in comune. Senza riportare in questa Nota preliminare tutti i dati sperimentali dirò che ho eseguito le misure collo stesso fotometro, e seguendo le identiche norme come nel mio citato lavoro sulla formazione del solfocianato ferrico.

Ho comparato fra di loro; nel campo $\lambda = 574\text{-}585$ dello spettro,

(1) " Ueber die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. " Zeit. f. Phys. Chem. IV, 372.

(2) Vedi anche Le-Blanc e A. A. Noyes, " Ueber vermehrte Löslichkeit ibd. VI, 385.

le due serie di soluzioni contenenti i numeri seguenti di grammimolecole per litro delle sostanze indicate :

	1 Soluz.	2 Soluz.	3 Soluz.
1ª Serie	$CuSO_4$	$CuSO_4 + Na_2SO_4$	$CuSO_4 + 2H_2SO_4$
2ª Serie	$^7/_{10}\, CuSO_4$	$^7/_{10}\, CuSO_4 + ^7/_{10}\, Na_2SO_4$	$^7/_{10}\, CuSO_4 + ^7/_5\, H_2SO_4$

ed ho ottenuto, entro limite degli errori, coefficienti di estinzione fra loro identici rispettivamente tanto fra le soluzioni della prima serie, quando fra quelle della seconda (1).

Identici risultati ho ottenuto comparando fra di loro, nella medesima posizione dello spettro, soluzioni contenenti lo seguenti quantità delle sostanze indicate :

1ª Serie	$CuNO_3$,	$CuNO_3 + 3HNO_3$,	$CuNO_3 + KNO_3$
2ª Serie	$^7/_{10}\, CuNO_3$,	$^7/_{10} CuNO_3 + ^{21}/_{10} HNO_3$,	$^7/_{10} CuNO_3 + ^7/_{10} KNO_3$

Così pure per il solfato di Nichelio, nella posizione dello spettro $\lambda = 593\text{-}606$, ho ottenuto identici coefficienti di estinzione rispettivamente per soluzioni contenenti :

$$NiSO_4 \quad \text{o} \quad NiSO_4 + 2H_2SO_4$$

e

$$^7/_{10}\, NiSO_4 \quad \text{o} \quad ^7/_{10}\, NiSO_4 + ^7/_5\, H_2SO_4 \, .$$

E finalmente (2) anche nel caso del permanganato potassico, nella posizione dello spettro $\lambda = 667\text{-}683$, ho ottenuto eguali coefficienti di estinzione per soluzioni contenenti rispettivamente :

$$\frac{1}{100} KMnO_4 \quad \text{o} \quad \frac{1}{100} KMnO_4 + 3KCl \, ,$$

$$\frac{8}{1000} KMnO_4 \quad \text{o} \quad \frac{8}{1000} KMnO_4 + \frac{12}{5} KCl \, ,$$

$$\frac{5}{1000} KMnO_4 \quad \text{o} \quad \frac{5}{1000} KMnO_4 + 1{,}5KCl \, ,$$

$$\frac{4}{1000} KMnO_4 \quad \text{o} \quad \frac{4}{1000} KMnO_4 + \frac{6}{5} KCl \, .$$

(1) La posizione dello spettro nella quale sono state fatte le misure era sufficientemente sensibile alle variazioni nella concentrazione; una variazione nella ragione del 3-4 % avrebbe dovuto rendersi apprezzabile con sicurezza.

(2) Per quei sali, i quali presentano già da soli ed a vista d' occhio delle

I risultati accennati conducono alla conclusione che, *per i sali studiati*, e precisamente per il solfato e nitrato di rame, per il solfato di nichelio e per il permanganato di potassio ([1]), *la colorazione in soluzione acquosa è indipendente dalla dissociazione elettrolitica.*

A me pare che questa ricerca debba venire ancora approfondita ed estesa; mi sembra però che gli esempi accennati sieno fin da ora abbastanza dimostrativi, particolarmente per il caso del nitrato di rame, alle cui soluzioni, sufficientemente concentrate, venne aggiunto un eccesso abbastanza considerevole di acido nitrico fortemente dissociato.

Questa indipendenza della colorazione, o più esattamente del potere di assorbimento, non parla però niente affatto contro la Teoria della dissociazione elettrolitica ([2]). Essa dice semplicemente che nel fenomeno dell' assorbimento luminoso la dissociazione in parola non ha nulla a vedere ([3]).

Ora se è vero, secondo l' interpretazione atomica e molecolare dei fenomeni spettrali, che i cangiamenti nell'aspetto degli spettri, tanto di assorbimento, quanto di emissione, indicano in generale dei cangiamenti di natura atomica e molecolare, è vero altresì, reciprocamente, che la natura di questi cangiamenti deve essere tale da poter produrre le mentovate differenze negli spettri. Il concetto della dissociazione elettrolitica è, si può dire, nuovo ([4]),

anomalie, quali il $CuCl_2$ ed il $CoCl_2$, io ho osservato nel fotometro delle differenze per l'aggiunta del KCl. Nessuno però vorrà attribuire, senza dimostrarlo, questo fenomeno ad una differenza nella dissociazione elettrolitica.

([1]) L'esempio nel caso del permanganato è meno dimostrativo in causa della enorme diluizione.

([2]) Il signor O. Knoblauch afferma che: se già piccoli cangiamenti nella costituzione delle molecole trovano riscontro in cangiamenti degli spettri, " so muss es um so mehr der Fall sein bei dem stärksten Eingriff, den ein Molecül überhaupt erleiden kann, nämlich bei dem Zerfall in seine Ionen "....

([3]) Il prof. Nasini, per citare di un caso analogo, comunica di avere trovato che anche il potere refrangente, in molti casi, non si risente affatto, o soltanto in modo trascurabile per cambiamenti che si riferiscono alla dissociazione elettrolitica. Vedi Rend. della R. Acc., voi. VII, pag. 624.

([4]) Ricordo quì solamente un punto della polemica Traube-Arrhenius dove questi, dice: " .... Herr Traube hat daher gewissermaassen Recht wenn er sagt dass die elektrolytische Dissociation in Wirklichkeit keine gewöhnliche Dissociation ist....... " B. B. XXIV, 325.

solamente paragonabile ai fenomeni molecolari conosciuti, ed in modo particolare a quello della ordinaria dissociazione, in quanto le conseguenze che da questi confronti si possono trarre si trovano poi in accordo coi fatti. Se quindi i cangiamenti, che avvengono nelle molecole delle sostanze colorate, per effetto della subìta dissociazione elettrolitica, non sono realmente tali da determinare sempre una influenza sul potere di assorbimento, il fatto non può a meno di destare il maggiore interesse per la conoscenza della natura di questa nuova specie di *Dissociazione.*

Messina. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Intorno ad alcuni derivati del cianacetofenone;

Nota di FELICE GARELLI.

(Giunta l' 8 febbrajo 1891).

Il cianacetofenone, preparato per la prima volta da Haller [1] decomponendo l'etere benzoilcianoacetico e più recentemente, per diverse vie, da E. v. Meyer [2] e da Claisen e Stock [3], fu altresì ottenuto nello scorso anno da Salvatori [4], che lo ebbe distillando l'acido fenilisossazolico. Ho potuto constatare, che questa reazione realmente si presta, come già a suo tempo asserì Salvatori, a preparare il cianacetofenone con rendimenti abbastanza soddisfacenti. All' incontro, in una recentissima pubblicazione sugli isossazoli, Claisen [5] afferma, che nella distillazione dell' acido fenilisossazolico avviene una quasi completa decomposizione della sostanza, tanto che egli non riuscì ad ottenere che una piccola quantità di cianacetofenone.

Ciò si verifica di fatto se si eccede nel riscaldamento, e se si opera su molta sostanza. Per ottenere l'intento è d'uopo invece riscaldare

(1) Bulletin Soc. chim. **48**, 271.
(2) Journal für praktische Chemie **39**, 243 e **42**, 267.
(3) Berichte XXIV, 133.
(4) Gazz. chim. it. XXI, 289. — Berichte, Ref. XXIV, 952.
(5) Berichte XXIV, 3909.

direttamente non più di un gramma per volta dell'acido isossazolico, in piccolo recipiente a fondo piatto collegato, mediante tubo di vetro, ad un vaso freddo, che fa l'ufficio di condensatore. Quando lo sviluppo di anidride carbonica si è fatto energico e si comincia a notare la formazione di fumi bianchi, bisogna cessare il riscaldamento.

La reazione così iniziata si compie da sè; soltanto una piccola parte del prodotto distilla e si condensa sulle pareti del recipiente e del tubo adduttore, l'olio assai poco colorato, che resta indietro è cianacetofenone quasi puro. Lo si purifica ulteriormente sciogliendolo in carbonato sodico, riprecipitandolo con acido solforico dalla soluzione filtrata, e cristallizzandolo dall'acqua. Operando nel modo descritto, il rendimento in cianacetofenone puro, cristallizzato, raggiunge il 50 per 100 dell'acido impiegato, mentre il rendimento teorico sarebbe del 76 per 100.

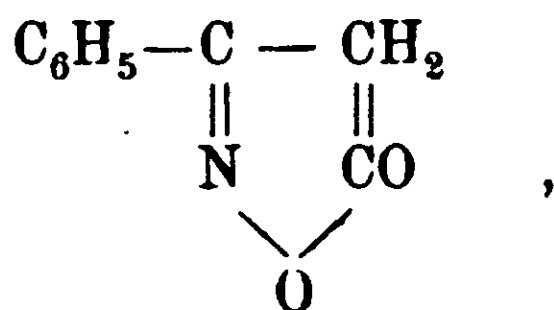
In tal modo riuscii a preparare una certa quantità di questo nitrile chetonico, sul quale finora ben poco era noto, e del quale perciò intrapresi lo studio sotto alcuni punti di vista, che mi parve potessero condurre a risultati interessanti.

Prima di tutto credetti utile studiarne il comportamento coll' idrossilammina, sia per l' interesse che hanno ora acquistato le ossime dei chetoni asimmetrici in seguito ai lavori di Hantzsch e dei suoi allievi, sia per constatare se, rispetto all'idrossilammina, questo nitrile chetonico avesse un comportamento anormale, analogo a quello osservato in un corpo similmente costituito della serie alifatica. Recentemente infatti Hanriot (¹) dal propionilpropionitrile ottenne, invece della corrispondente ossima, un composto isomero, al quale il citato autoro credette di dover attribuire la costituzione di un metiletilamidoisossazolo.

Mentre però attendevo a tale ricerca, mi pervenne il terzo fascicolo del volume 266 degli Annali di Liebig, nel quale è contenuta una comunicazione del signor A. Obrégia sullo stesso argomento. Siccome i risultati da me ottenuti concordano con quelle del citato autore, così stimo inutile descrivere minutamente le mie esperienze. Soltanto dirò, che anch' io per l' azione del cloridrato

(¹) Bull. Soc. chim. 3ª serie, tomo V, pag. 773.

d'idrossilammina sul cianacetofenone in soluzione acquoso-alcoolica ottenni il fenilisossazolone di Claisen e Zedel [1]

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & - & CH_2 \\ \| & & \| \\ N & & CO \\ & \diagdown\diagup & \\ & O & \end{array} ,$$

mentre, in soluzione alcalina, osservai la formazione d'un composto, che non ha le proprietà delle ossime, perchè insolubile negli alcali, ed intorno al quale credetti inutile fare ulteriori ricerche dopo la suddetta pubblicazione.

Sebbene io sia stato prevenuto dal signor Obrégia nella pubblicazione dei risultati di queste esperienze, spero che tuttavia mi sarà concesso di far rilevare, ch'io sono giunto indipendentemente da lui agli stessi risultati ai quali egli pervenne. A tal fine pubblico questa nota preliminare, colla quale intendo altresì di riservarmi lo studio del cianacetofenone sotto un altro punto di vista, che riguarda il suo comportamento coi riducenti. Per la doppia natura di chetone e di nitrile, che compete a questo corpo, credetti interessante sottoporlo alla riduzione col metodo del Ladenburg, come quello che fu applicato con successo alla riduzione di molti nitrili.

In un apparecchio a ricadere vennero introdotti 4 grammi di cianacetofenone sciolti in 300 c.c. di alcool assoluto. Vi si aggiunse a poco a poco il sodio a piccoli pezzi, riscaldando in fine a b. m. per compiere la riduzione. Il liquido dapprima si intorbida, perchè si forma il sale sodico del cianacetofenone, ma l'intorbidamento presto scompare. A reazione finita si aggiunse un poco d'acqua e si distillò l'alcool, il quale aveva lieve odore ammoniacale e debole reazione alcalina, e che evaporato, dopo acidificazione, non lasciò che un tenuissimo residuo. Scacciato l'alcool si vedono galleggiare sul liquido alcalino goccioline oleose, che furono asportate con etere. La soluzione eterea a sua volta fu distillata con acqua cloridrica e questa evaporata, abbandonò un residuo cristallino colorato fortemente in bruno. Evaporato l'etere che era

[1] Berichte XXIV, 140.

stato trattato con acqua cloridrica, ottenni piccola quantità di un residuo oleoso di color rosso-bruno.

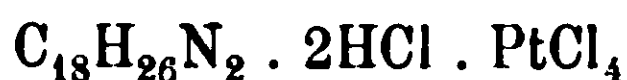
La base venne purificata mettendola in libertà dalla combinazione cloridrica con un eccesso di potassa e distillandola poscia in corrente di vapore acqueo. Il liquido opalescente e fortemente alcalino, che distilla per primo, contiene quasi tutta la base, ed acidificato con acido cloridrico lasciò, dopo evaporazione, un residuo cristallino quasi perfettamente bianco. Continuando la distillazione si ottiene un liquido, che ha ancora reazione alcalina, ma che però non contiene che piccole quantità di prodotti basici assai impuri.

Cloroplatinato — Il cloridrato precedente disciolto in poca acqua, addizionato di una soluzione concentrata di cloruro di platino diede subito un voluminoso precipitato fioccoso, che fu separato per filtrazione e cristallizzato ripetutamente dall'acqua cloridrica. Questo sale è quasi insolubile nell' alcool, facilmente solubile nell' acqua bollente e da questa si depone in sottili foglietto di color giallo chiaro. Scaldato rapidamente fonde tra 228° e 230°, decomponendosi completamente. Tali proprietà corrispondono a quelle del cloroplatinato della *fenilpropilammina*

$$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 \quad ,$$

descritto da Tafel [1], il quale ottenne la base riducendo con amalgama di sodio l'idrazone dell'aldeide cinnamica.

Anche l'analisi del sale diede numeri, che si avvicinano a quelli richiesti dalla formola:

$$C_{18}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$$

I. 0,2037 gr. di sostanza diedero 0,2390 gr. di CO_2 e 0,0788 gr. di H_2O.

II. 0,1521 gr. di sostanza diedero 0,1788 gr. di CO_2 e 0,0598 gr. di H_2O.

III. 0,2044 gr. di sostanza diedero 0,0587 gr. di Pt.

(1) Berichte XIX, 1930 e XXII, 1857.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_{18}H_{26}N_2 . 2HCl . PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	31,99	32,05	—	31,67
H	4,29	4,36	—	4,10
Pt	—	—	28,71	28,88

Ossalato — Per identificare con maggior certezza la base da me ottenuta con la fenilpropilammina di Tafel, ne preparai l'ossalato, neutralizzando esattamente la soluzione acquosa alcoolica della base con soluzione diluita di acido ossalico. Evaporato a secco a b. m. il liquido neutro, rimangono indietro croste quasi bianche, che sono solubili nell'acqua e nell'alcool diluito ed assai poco solubili nell' alcool assoluto. La soluzione in alcool diluito precipita per aggiunta di etere, e ripetendo parecchie volte questa operazione si ottiene il sale puro in forma di piccolissimi cristalli perfettamente bianchi, che fondono verso 190° decomponendosi. Secondo Tafel invece l' ossalato della fenilpropilammina comincia a fondere a 156°, ma soltanto verso 170°, se si riscalda rapidamente, fonde completamente decomponendosi.

Non ostante questa divergenza credo, che il sale da me preparato sia realmente l'ossalato neutro della fenilpropilammina. Tafel infatti purificò l'ossalato della sua base cristallizzandolo dall'acqua bollente, osservando però, che una parte del sale neutro si trasforma nell' ossalato acido, il quale fonde appunto a 156°. Ora il punto di fusione poco netto da lui osservato, ed altresì il risultato della sua determinazione d' azoto, che gli dette una differenza in meno di circa 0,5 per cento rispetto al valore richiesto dalla formola, mi inducono a credere, che piccole quantità di ossalato acido contenute nel sale descritto da Tafel, abbiano prodotto un notevole abbassamento nel punto di fusione del sale neutro da lui analizzato.

I numeri da me ottenuti nell'analisi dell'ossalato seccato a 100°, concordano sufficientemente con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{18}H_{26}N_2 . C_2O_4H_2 \quad .$$

0,1182 gr. di sostanza fornirono 0,2870 gr. di CO_2 e 0,0830 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{26}N_2 . C_2O_4H_2$
C	66,22	66,66
H	7,81	7,77

Picrato — Tanto la soluzione del cloridrato, quanto quella della base libera, quando vengono addizionate con una soluzione di acido picrico, danno un precipitato giallo, che dapprima sembra oleoso, ma che tosto cristallizza. Questo sale è assai poco solubile nell'acqua fredda, solubile nell'acqua bollente, dalla quale cristallizza in forma di bellissimi aghi sottili, lunghi e consistenti, di color giallo citrino, che fondono a 152-153° senza decomporsi.

L'analisi diede numeri, che concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_9H_{13}N . C_6H_3(NO_2)_3O \quad .$$

I. 0,1486 gr. di sostanza diedero 0,2701 gr di CO_2 e 0,0630 gr. di H_2O.

II. 0,1583 gr. di sostanza diedero 20,4 cmc. di azoto, misurati a 11° e 752 mm.

In 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_9H_{13}N.C_6H_3(NO_2)_3O$
C	49,57	—	49,45
H	4,70	—	4,40
N	—	15,36	15,38

Questo sale, che non è stato descritto da Tafel, è forse quello che meglio di ogni altro si presta a caratterizzare l' alcaloide in parola.

Si può quindi ammettere, che nella riduzione del cianacetofenone con alcool e sodio si formi la fenilpropilammina di Tafel, secondo l'equazione seguente :

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CN + 8H = C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . NH_2 + H_2O \quad .$$

Debbo aggiungere che il liquido alcalino, dal quale asportai la

base con etere, dopo acidificazione si intorbidò lievemente e cedette all' etere qualche poco di una sostanza, che purificata si riconobbe essere *acido benzoico.*

Tale liquido emanava inoltre odore di acido acetico.

Mi propongo di vedere se la riduzione del cianacetofenone in soluzione acida dà uguali o differenti risultati.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università 5 febb. 1891.

Contributo allo studio del « Pillijan » (Licopodium Saururus Lam.);

di P. N. ARATA e F. CANZONERI.

(*Giunta il 14 gennajo 1892*).

Nel 1886 il Dott. Pietro Acuña spedì da Catamarca al Dottor Dujardin-Baumetz una certa quantità della pianta chiamata tra noi *Pillijan* (origine *Quichica*) colla descrizione delle sue proprietà e applicazione nella medicina domestica, perchè venisse studiata negli Ospedali di Parigi. Nello stesso anno, infatti, i dottori Bardet, Blondel e Adrian ne intrapresero lo studio, in comune, occupandosi quest'ultimo della parte chimica, e pubblicarono i risultati in una memoria di cui appresso ci occuperemo.

Diremo fin d'ora che avendo notato, nel leggere quella pubblicazione molte lagune nello studio chimico della pianta, pregammo il Dott. Acuña perchè ci fornisse del materiale per completarla.

Avendoci questi fornito gentilmente ciò che domandavamo, ci siamo messi all'opera ottenendo dei risultati che rappresentano a nostro credere un progresso nelle conoscenze chimiche che si avevano sull'alcaloide del *Pillijan.*

Col proposito d'illustrare sempre più le piante Americane faremo precedere l'esposizione del nuovo contributo da noi apportato allo studio della pianta, di una breve esposizione dei dati che si posseggono finora su di essa.

Il *pillijan*, chiamato volgarmente *Coda di Quirquincho*, è il *Licopodium Saururus*, descritto da Lamark (Enc. Bot. III, p. 653).

Raccolto da Lorentz è stato descritto da Grisebach nel suo *Plantae Lorentzianae* sotto il numero 877, e nel suo *Symbolae ad Floram Argentinam,* sotto il numero 2194.

Il signor Hyeronimus, assistente di Lorentz e candido commentatore dei Cataloghi di Grisebach, dice, nella sua operetta " *Plantae Diaphoricae Florae Argentinae,* pag. 329, che la pianta è emmenagoga e purgante drastico fortissimo. Aggiunge che gli abitanti dei monti le attribuiscono proprietà afrodisiache e che cura financo la impotenza nell' uomo e la sterilità nella donna. Da parte queste amenità la pianta che ci occupa è dunque una *Licopodiacea* della sezione delle *Microspóreas,* che, secondo Spring e i botanici moderni, si avvicina al *Licopodium Selago* di Europa, quantunque Wildenow la classifichi sotto il nome di *L. Crassum,* nella divisione delle *Stachyopterideas.* (Sp. Pl. V. 50).

Altra pianta identica al *Pillijan* pare sia il *L. elongatum* di Swartz *(Syn.* fil., pag. 175).

Gli esemplari di questa pianta raccolti dai viaggiatori ed esistenti negli erbarii di Europa sono i seguenti:

1° Dalla Provincia di Corrientes (R. A.) d'Orbigny.

2° Da Colombia, da Bompland (Vulcano di Antisana, presso de Chusolongo).

3° Dall'alto Perù (Montagna di Santa Cruz) da Dombay e da Orbigny.

4° Da Borbon, da H. Jussieu e Commersam.

5° Da Maurizio da Dupetit-Thouars.

Questi campioni esistono tutti nell' erbario di Parigi consultato da Blondel.

Un esemplare di Humboldt esiste pure nel Museo di Berlino.

Il *Licopodium Saururus* è una pianta degli Altipiani delle alte montagne poveri di vegetazione e coperti di nevi eterne; abbonda inoltre nei terreni vulcanici.

Si è incontrata nelle regioni equatoriali e tropicali dell'emisfero Sud: nella R. Argentina, Brasile, Colombia, Bolivia, Perù e Nuova Granata, nel Continente Africano e nelle isole Borbone e Maurizio.

Secondo Spring il *L. Saururus* sarebbe il *Quamiahoatl* di *Hernandez* (Historia plant. Nov. Hispan. II, p. 250. Madrid 1790, in 4°) al quale i Messicani attribuiscono proprietà medicamentose simili a quelle indicate dai nostri indigeni per il *Pillijan.*

Blondel e Bardet pubblicarono nel periodico *Nouveaux Remèdes* 1886, p. 338, una descrizione botanica completa sul Pillijan riprodotta a pag. 72 dei *Comptes Rendus des Traveaux du Labor. de Therap. de l'Hòpital Cochin.* Paris 1889, in 4°.

Finalmente il Pillijan è servito come tema della tesi Num. 277 dell'anno 1886, presentata alla Facoltà di medicina di Parigi dal sig. Ch. Capdeville con il titolo: " Studio botanico, chimico e fisiologico sul Pillijan (Licopodium Saururus). Parigi 1886, in 4°.

Tratteremo ora dello studio chimico della pianta, soggetto principale della presente pubblicazione.

Il primo lavoro chimico sopra il *Licopodium Saururus*, se non andiamo errati, è quello di Bardet il quale vi rinvenne una resina ed una sostanza di natura alcaloidica che chiamò *pillijanina*. Successivamente avendo il Bardet fornito certa quantità della pianta a M. Adrian questi isolò l'alcaloide pubblicando una notizia al rispetto nel Nouveaux Remèdes, 1886, p. 272 e comunicando nello stesso tempo i risultati delle sue esperienze all'Accademia di Scienze di Parigi, nella seduta del 7 giugno dello stesso anno. Posteriormente i dati di Adrian furono riassunti e completati da Bardet e Blondel in altra memoria pubblicata a pag. 387 e 411 del Nouveaux Remèdes dello stesso anno.

Il processo di estrazione del principio attivo " pillijanina „ indicato da Adrian è il seguente:

La pianta secca, polverizzata, viene spossata con acqua bollente e l'estratto acquoso concentrato e ripreso con alcool. La soluzione alcoolica è trattata con acetato di piombo, filtrata e trattata con latte di calce per eliminare l'eccesso di piombo. Si filtra nuovamente, si neutralizza con un leggiero eccesso di acido tartrico e si filtra ancora una volta.

Il liquido distillato, per ricuperare l'eccesso di alcool, ed evaporato, per separare la resina che si depone per la concentrazione del residuo, si filtra, si satura con carbonato sodico e si agita con cloroformio.

La soluzione cloroformica distillata lascia un residuo resinoso di color giallo-oscuro, che si purifica sciogliendolo nell'ac. cloridrico, filtrando, e trattando nuovamente con carbonato sodico ed agi-

tando con cloroformio. La ultima soluzione cloroformica abbandonata alla evaporazione lenta deposita la *pillijanina* sotto forma di una massa blanda, leggermente gialla e trasparente, di odore viroso che ricorda la pellettierina. Possiede reazione fortemente alcalina e dà vapori bianchi approssimandovi una bacchetta umettata con acido cloridrico.

La pillijanina è solubile in acqua, alcool e cloroformio, poco nell' etere. Il cloridrato evaporato sopra l' acido solforico deposita piccoli cristalli microscopici e deliquescenti.

Coi reattivi generali si comporta del modo seguente:

Col fosfomolibdato sodico.	Precipitato	bianco-giallastro.
Coll'ioduro potassico iodurato.	„	bruno-chiaro.
Col tannico.	„	bianco.
Coll'ioduro doppio potassico mercurico.	„	bianco caseoso.
Coll'acido picrico.	„	giallo cristallino.

Coi cloruri di mercurio e di platino non dà nessun precipitato.

A questo si riducono tutti i dati chimici pubblicati finora dell'alcaloide del *pillijan*.

Esporremo ora il piccolo contributo che abbiamo fornito noi allo studio della *pillijanina*.

Estrazione dell'alcaloide.

Abbiamo creduto conveniente di modificare il metodo di estrazione proposto da Adrian, il quale, a nostro avviso, tiene due difetti: uno consiste nel dovere adoperare grandi masse di liquido, l'altro nell'impiego del latte di calce, che può dare origine a forti perdite dell'alcaloide colla filtrazione. — Ecco il nostro processo.

Porzioni di 25 Chilog. di pianta fresca, tagliuzzata e contusa, si fecero bollire in una grande caldaja con acqua acidulata con acido tartarico.

Si prolungò la ebollizione finchè il liquido si fece spesso per la presenza di una sostanza mucillaginosa ceduta dalla pianta.

Si lasciò raffreddare, si aggiunse acqua, e si filtrò la parte liquida sottoponendo alla pressa il residuo solido rimasto. I liquidi

riuniti si evaporarono a b. m. fino ad estratto, a questo punto vi si aggiunse un eccesso di calce spenta e si evaporò il tutto fino a secchezza. Il residuo separato dalla capsula e polverizzato fu disposto in un apparato di spostamento e spossato con alcool bollente per tre giorni consecutivi. Successivamente lo spostamento della massa calcarea si effettuò con etere di petrolio e con alcool amilico.

Tutti i liquidi provenienti dalle singole estrazioni vennero distillati fornendo residui colorati in giallo-verdastro costituite da clorofilla, sostanze grasse e resinose, e dall'alcaloide.

Riuniti i residui si trattarono con acqua acidulata con acido acetico: filtrando si separarono la maggior parte delle sostanze grasse, clorofilla e resina. — La soluzione acetica fu trattata con acetato di piombo che originò un precipitato verdastro, contenento sostanze acido-resinose, che furono separate per filtrazione.

Dalla soluzione acetica si eliminò il piombo coll'idrogeno solfurato.

Separato il solfuro di piombo si evaporò il liquido rimanente a b. m. fino a consistenza sciroppposa. Tale residuo abbandonato in presenza di acido solforico non ci fornì che una massa oscura incristallizzabile, che si sciolse completamente nell'acqua fredda. Agitata con etere quest'ultima soluzione vi abbandonò una sostanza di un odore particolare e intenso, che non abbiamo potuto esaminare per essere in piccola quantità. Il liquido rimanente si saturò con carbonato sodico e si agitò più volte con cloroformio. Distillando il cloroformio abbiamo ottenuto la *pillijanina*, sotto forma di una massa giallo-rossastra, di odore viroso fortissimo e simile a quello della Conima. In diverse operazioni da 25 Chilogrammi di pianta abbiamo ottenuto porzioni di alcaloide variabili tra 15 e 20 grammi.

Purificazione e proprietà dell' alcaloide.

La purificazione e cristallizzazione della pillijanina presenta molte difficoltà ed è stata forse questa la ragione per cui il Dott. Adrian non l'ha ottenuto che sotto forma di estratto impuro.

Siamo riusciti ad ottenere l'alcaloide cristallizzato partendo dal

suo solfato perfettamente puro, precipitandone la soluzione acquosa con liscivia di potassa o soda ed agitando con cloroformio.

La soluzione cloroformica deposita sempre la pillijanina sotto forma di una massa bianco-oleosa semi-solida e attaccaticcia come la cera.

Ma se si tratta detta massa con etere petrolico, o si agita direttamente la soluzione alcalina con detto solvente, colla sua evaporazione la pillijanina si deposita in forma di piccoli aghi bianchi, che si aggruppano sotto forma di barbe di piume.

I cristalli di pillijanina fondono a 64-65°.

I suoi sali si comportano coi reattivi comuni della maniera espressa nel seguente quadro :

Reattivi.	*Reazioni.*
R. di Erdmann	Nessuna.
R. di Froede	Nessuna.
Acido nitrico	Scaldando giallo debole.
Reattivo della stricnina	Tendenza al rosa.
Acido fosforico	Nessuna.
Cloruro platinico	Idem (in soluzione diluita.
Cloruro d'oro	Precipit. giallo microcristallino.
Bicromato potassico	Precipitato giallo canario.
Reattivo di Meyer	Precipitato cristallino bianco, giallastro.
Ioduro potassico, iodurato	Precipitato cristallino, giallo-rossastro.
Acqua di bromo	Precipitato cristallino , color d'oro.
Cloruro ferrico	Precipitato rosa-sporco.
Cloruro mercurico	Nessuna.
Ferrocianuro potassico	Nessuna.
Ferricianuro idem	Precipitato verde.
Acido tannico	Precipitato bianco-sporco.

Sali — Per purificare i sali della pillijanina ed ottenerli ben

cristallizzati abbiamo incontrato molta difficoltà essendo quasi tutti deliquescenti ed alterabili all'aria.

Il *solfato* si ottiene neutralizzando esattamente la pillijanina con acido solforico ed evaporando la soluzione a b. m.. Si ricava una massa sciroppоsa bruna. Trattata questa con alcool assoluto bollente, nel quale il solfato è poco solubile, si depositano col raffreddamento dei cristalli microscopici di questo sale, perfettamente bianchi.

Abbiamo anche ottenuto questo sale sotto forma di grossi prismi romboidali evaporando lentamente la sua soluzione acquosa alcoolica sotto una campana con acido solforico.

Il solfato di pillijanina è deliquescente, cristallizza con 2 $^1/_2$ molecole di acqua ed è monobasico secondo ci avvisano le analisi che trascriviamo.

Scaldato a 150^0 annerisce e si decompone senza fondere.

I. gr. 0,2337 di solfato di pellicanina scaldati a 115-120^0. in una corrente di aria secca, han perduto gr. 0,0162 di acqua, corrispondenti a 6,93 $^0/_0$ di acqua.

II. gr. 0,2199 di solfato han fornito gr. 0,0803 di solfato baritico lo che corrisponde a

14,96 per cento

di acido solforico.

Un sale della formola

$$H_2SO_4 . (C_{15}H_{24}Az_2O)_2 + 2\ ^1/_2\ H_2O$$

richiederebbe per cento:

Acqua	7,00
Acido solforico	15,30

Il *cloridrato di pillijanina* cristallizza ancora più difficilmente del solfato essendo più deliquescente. Lo abbiamo ottenuto in cristallini tabulari appiattiti a spigoli curvilinei o colla forma di Croce di Malta.

Il *cloroplatinato* essendo solubilissimo in acqua ed alcool si può

solo ottenere da soluzioni molto concentrate, ed in questo caso si deposita in laminette gialle splendenti.

Più comunemente si ottiene sotto forma di massa sciropposa che trattata con alcool assoluto, caldo, vi si discioglie depositandosi pel raffreddamento del liquido alcoolico dei cristalli della forma sopra menzionata e restando in soluzione una parte del cloroplatinato. Talvolta dalle soluzioni alcooliche si deposita il cloroplatinato in isquamette quando quelle vengano trattate con etere: in questo stato resta attaccato al filtro.

Scaldato a 200° si decompone senza fondere.

All'analisi ci ha fornito i seguenti risultati:

I. gr. 0,2163 di sostanza bruciata ha prodotto gr. 0,3066 di CO_2 e gr. 0,0118 di H_2O.

Cioè per cento:

Carbonio	38,65
Idrogeno	6,06

Restò inoltre un residuo di platino di gr. 0,0485; cioè per cento di sale:

Platino	22,42

II. gr. 0,1534 di cloroplatinato han fornito gr. 0,1536 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,038 di cloro.

Cioè per cento:

Cloro	24,77

III. gr. 0,2157 di cloroplatinato hanno dato per combustione: azoto 10,2 $cm.^3$ a 18° e 753,5 mm. di pressione, corrispondenti a gr. 0,01166 di azoto, ossia per cento:

Azoto	5,37

Il *cloroaurato* di pillijanina si ottiene aggiungendo una soluzione di cloruro d'oro alla soluzione del cloridrato.

Dalle soluzioni diluite si deposita in cristalli microscopici alterabilissimi alla luce e all'aria. Si purifica ricristallizzandolo dall'alcool assoluto e si presenta allora in cristalli giallo-d'oro splendenti.

Le analisi di questo sale ci han dato i seguenti risultati :

L gr. 0,1205 di cloroaurato bruciati hanno fornito gr. 0,1452 di CO_2 e gr. 0,0405 di oro.

Cioè per cento :

Carbonio	32,86
Oro	33,61

II. gr. 0,2676 di cloroaurato han fornito gr. 0,258 di cloruro di di argento corrispondenti a gr. 0,0639 di cloro; cioè per cento:

Cloro	23,87

Formula della pillijanina.

La pillijanina di cui abbiamo descritto le proprietà ed esposto i dati analitici, è senza dubbio la stessa sostanza scoperta da Bardet e descritta da Adrian (l. c.) quantunque quest' ultimo non ne abbia fatto alcuna analisi probabilmente per non averla ottenuta abbastanza pura. Deduciamo principalmente tale identità dal fatto che ambedue le sostanze provengono dalla stessa pianta.

Nelle *Licopodiacee* si è rinvenuto un altro alcaloide; la *Licopodina* differente dalla nostra pillijanina.

La licopodina è stata isolata da K. Bödeker [1] dal *Licopodium complanatum L.*

È una sostanza cristallina che fonde a 114-115^0 ed ha caratteri alcaloidici.

L'autore dall'analisi del cloridrato e del cloroaurato ha dedotto por la licopodina la formola $C_{32}H_{52}Az_2O_3$ il cui sale di oro dà per cento :

Carbonio	31,74
Idrogeno	4,63
Oro	32,56

Basta comparare questi numeri con i dati da noi ottenuti per convincersi che si tratta di due sostanze differenti.

[1] Liebig's Ann. der Ch. R. **208**, S. 363.

D' altra parte alcune altre proprietà descritte da Bödeker per la licopodina la differenziano dalla nostra pillijanina.

A nostro avviso si possono discutere come probabili per la pillijanina le due formole seguenti:

$$C_{14}H_{24}Az_2O \quad e \quad C_{15}H_{24}Az_2O$$

inclinandoci noi ad ammettere come più probabile e verosimile la seconda, per le seguenti comparazioni:

Infatti la composizione centesimale dei cloroplatinati sarebbe:

per	$C_{14}H_{24}Az_2O$	$C_{15}H_{24}Az_2O$
Carbonio	37,98	39,55
Idrogeno	5,60	5,50
Azoto	6,32	6,10
Cloro	24,00	23,40
Platino	22,40	21,78

Mentre le analisi del nostro cloroplatinato di pillijanina ci han dato per cento:

Carbonio	38,65
Idrogeno	6,06
Azoto	5,37
Cloro	24,77
Platino	22,42

dati che si accordano meglio colla formola:

$$C_{15}H_{24}Az_2O$$

Il solfato, come abbiamo visto, cristallizza con 2 ½ mol. di acqua e calcolando acqua ed acido solforico per le due formole avremmo:

	Acqua %	Acido solforico %
$C_{14}H_{24}Az_2O$	7,30	15,93
$C_{15}H_{24}Az_2O$	7,00	15,30

I nostri dati analitici danno per il solfato di pillijanina

Acqua	6,93 %
Acido solforico	14,96 „

dati che confermano per la pillijanina la formola

$$« C_{15}H_{24}Az_2O »$$

Finalmente lo analisi del cloroaurato confermano la stessa formola.

Infatti la composizione centesimale dei due cloroaurati sarebbe:

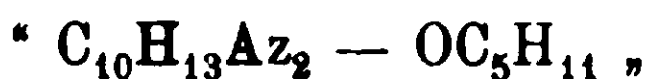
per	$C_{14}H_{24}Az_2O$	$C_{15}H_{24}Az_2O$
Carbonio	29,10	32,10
Cloro	24,60	24,00
Oro	34,20	34,33

avendo noi trovato per il cloroaurato di pillijanina :

Carbouio	32,86 %
Cloro	23,87 »
Oro	33,61 »

Aumentando con ciò le probabilità per la formula con 15 atomi di carbonio.

Nulla possiamo ancora dire di positivo relativamente alla costituzione dell'alcaloide descritto. Se dovessimo giudicare da alcune esperienze preliminari fatte in questo senso diremmo che la pillijanina è una *ossiamilnicotina*

$$« C_{10}H_{13}Az_2 - OC_5H_{11} »$$

delle tante isomere possibili secondo la teoria.

Fondiamo questa supposizione principalmente sul fatto seguente: *distillando la pillijanina in una corrente d' idrogeno si ottiene una base volatile che ha tutti i caratteri della nicotina.*

Però , lo ripetiamo , questa supposizione ha bisogno di essere confermata , e di questo ci occuperemo se avremo occasione di tornare sull' argomento.

Azione fisiologica.

Rispetto all' azione fisiologica del *Pillijan* non abbiamo fatto esperienze speciali che meritino di essere riferite , abbiamo solo

comprovato quello che dice il Dott. Bardet nel Nouveaux Remèdes 1886, pag. 324, 389 e 411. L'autore riferisce che il pillijan e la sua infusione è un *emetico catartico* pericoloso. Le proprietà emetiche sembrano doversi attribuire all'alcaloide mentre l'azione purgante è esclusiva alla resina che contiene la pianta come ha dimostrato il Dott. Capdeville nella tesi citata.

L'azione del cloridrato di pillijanina è molto energica e può produrre la morte di un cane alla dose di 10 a 20 ctg.. La sua azione è specialmente risentita dal sistema nervoso: si manifesta sopra il *bulbo* e i *pneumogastrici*.

Infatti dopo l'injezione del veleno si osserva: 1° Un tremito convulsivo che si generalizza a tutto il corpo; 2° Una esagerazione nei movimenti riflessi ove persiste fino agli ultimi momenti della vita, riflessi che non sono localizzati ma che si producono in tutto il corpo; 3° Convulsioni eloniche con contrazioni. Si manifestano successivamente accompagnate da vomiti violenti.

Queste convulsioni rare al principio si fanno più frequenti e persistono fino al momento della morte.

Un altro fenomeno costante dell'azione della pillijanina è la contrazione della pupilla. Sembra inoltre che l'alcaloide possegga un'azione paralizzante speciale sul cuore. Non ha azione alcune sui reni e le orine si sono trovate normali.

Questi fenomeni sono stati osservati, nel modo descritto, da Bardet il quale deduce da essi le conclusioni seguenti: La pillijanina è un veleno la cui azione predominante si manifesta sopra il bulbo e i pneumogastrici: l'azione emetica del pillijan è secondaria e non dev'essere la pianta usata come vomitivo, mentre la sua azione tossica non giustifica tale uso. La resina del Pillijan è un purgante soave e potrebbe usarsi a questo scopo con vantaggio.

Buenos-Aires. Laboratorio di Chimica Municipale, 1891.

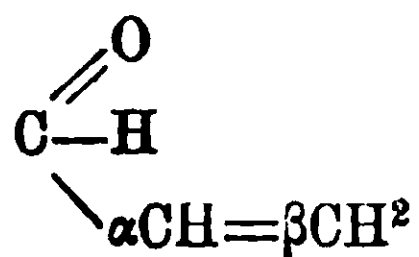
Sulla formazione di derivati pirazolici dalle dicloridrine e dalla tribromidrina della glicerina ordinaria;

Nota di UGO ALVISI.

(*Giunta il 20 dicembre 1891*).

Le reazioni che servono alla preparazione di derivati pirazolici hanno per punto di partenza un derivato a catena aperta di carbonio, che sempre si può considerare come un idrocarburo bisostituito, nel quale i due gruppi sostituenti stanno fra loro in posizione β.

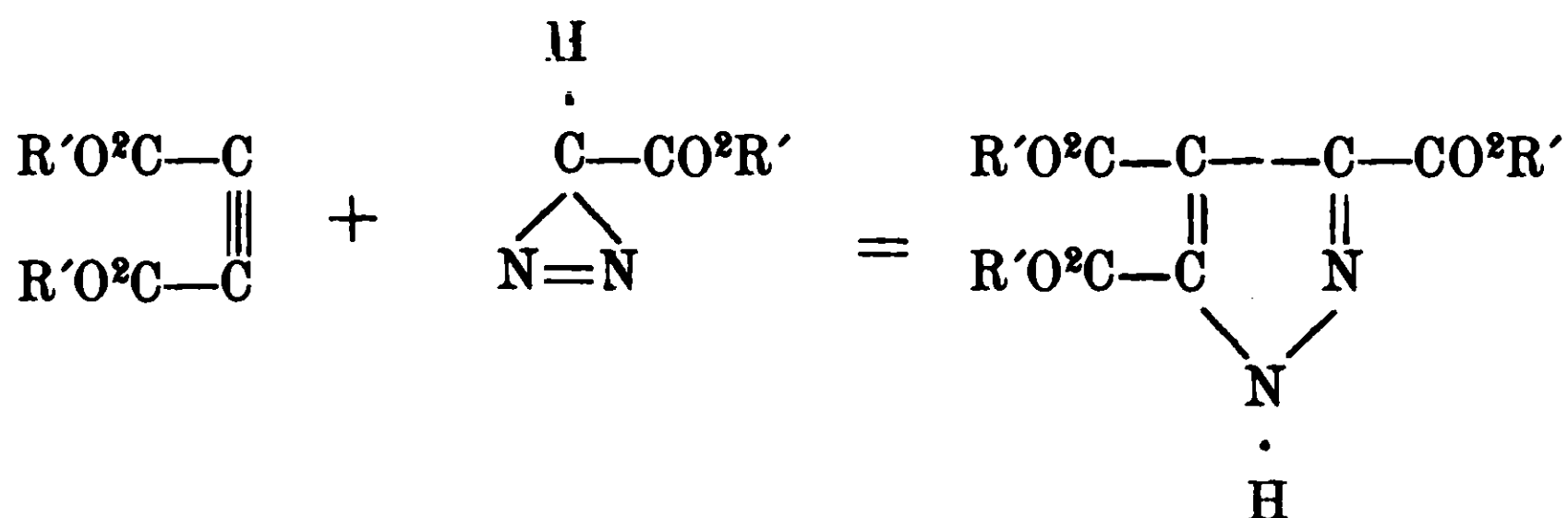
Il Knorr [1] prepara tutta la serie de' pirazoloni partendo dall'etere acetacetico, il quale è sempre un β-derivato dell'idrocarburo a quattro atomi di carbonio, sia che debba riguardarsi come etere chetonico, sia come etere ossicrotónico [2]. I β-dichetoni, che dànno direttamente i pirazoli, trovansi nella condizione suespressa, e nello istesso modo si può considerare l' epicloridrina [3], derivato della glicerina. Anche la sintesi dell'1-fenilpirazolino dall'acroleina [4] può rientrare in questo ordine di reazioni, essendo l'acroleina un composto a doppio legame, nel quale il gruppo aldeidico e l'atomo di carbonio etilenico sono in posizione β.

$$\mathrm{C}\begin{cases}\mathrm{=O}\\ \mathrm{-H}\\ \mathrm{-}\alpha\mathrm{CH{=}}\beta\mathrm{CH^2}\end{cases}$$

Cito finalmente a questo proposito la reazione di Boehringer e figli di Mannheim [5] i quali ottengono l'antipirina dall'etere β-bromobutirrico.

Le sintesi di Ed. Buchner [6] si scostano da questa regola, poi-

(1) Liebig's Ann., vol. CCXXXVIII, p. 137.
(2) Nef. Liebig's Ann., vol. CCLVIII, p. 261.
(3) Gazz. chim., vol. XVII, p. 176.
(4) Annalen der Chemie, vol. CCXXXIX, p. 194.
(5) Pharm. Post, **1891**, p. 41.
(6) Syntesen von Pyrazol-, Pyrazolin- und Trimethylenderivaten mittelst Diazoessigäther-München, 1891.

chè la catena tricarbonica, che, saldandosi a due atomi di azoto, forma il nucleo pirazolico, non vieno fornita da un unico composto, ma concorrono alla sua formazione l'etere dell'acido non saturo e l'etere diazoacetico :

```
                         H
                         .
R'O²C—C                  C—CO²R'          R'O²C—C———C—CO²R'
      |||      +        / \                     ||   ||
R'O²C—C                N=N           =    R'O²C—C    N
                                                 \  /
                                                  N
                                                  .
                                                  H
```

Secondo questo modo di vedere e data la facilità di reazione con formazione di nuclei che hanno i prodotti β-sostituiti, ho pensato di poter arrivare a derivati pirazolici, facendo reagire la fenilidrazina sulle cloridrine della glicerina, e l'esperienza ha pienamente confermate le mie vedute, poichè tanto dalla dicloridrina simmetrica, quanto dalla asimmetrica e dalla tribromidrina ho potuto ottenere il 1-fenilpirazolo.

I. *Azione della fenilidrazina sulla Dicloridrina simmetrica.*

Saggi preliminari mi dimostrarono che dopo la reazione non si ottiene più β-dicloridrina inalterata quando essa si faccia reagire con fenilidrazina ne' rapporti in peso proporzionali ad un peso molecolare di β-dicloridrina per tre p. m. di fenilidrazina. La β-dicloridrina, che adoperai, fu preparata, col metodo di Carius (1) modificato nel 1873 dal Kölver e dal Nahmmacher. Bolliva a 178° e all'analisi di cloro mi dette il risultato seguente :

	trovato	calcolato per $C^3H^6OCl^2$
Cloro	55,14	55,03

A gr. 5 di β-dicloridrina aggiunsi gr. 12,5 di fenilidrazina e sciolsi il tutto in 20 gr. di benzina secca, quindi riscaldai la miscela a ricadere per 12 ore. Coll'ebollizione il liquido assume una

(1) Ann., vol. CXXIV, p. 222.

colorazione rossastra e si deposita una sostanza bianca cristallina, che si raccoglie e si lava con etere: pesa gr. 1.3 ed è una miscela di cloruro ammonico e di cloridrato di fenilidrazina. La soluzione eterea riscaldasi dapprima a bagno maria per scacciare l' etere e la benzina. in seguito in bagno di soluzione di cloruro di calcio. Alla temperatura di 137-140° succede una viva reazione: si svolge ammoniaca e si elimina acqua che distilla. La massa resinosa di color rosso-bruno, rimasta nel matraccio, viene ripresa con etere che lascia indietro una miscela di cloruro ammonico e di cloridrato di altra base, che per il momento non ho potuto studiare non avendo più prodotto primo per nuove preparazioni. Agitato quindi l' etere con una soluzione diluita di acido cloroidrico, che asporta anilina, la quale ho potuto separare e constatare colle reazioni caratteristiche. poscia distillato, si ottiene per residuo un liquido rosso-bruno. Questo ho sottoposto alla distillazione ed ho potuto raccogliere due frazioni: la 1ª bolle fra 220-242° e la 2ª fra 242-246°.

La prima frazione venne trattata con acido cloroidrico concentrato, filtrata da una piccol quantità di cloridrato cristallizzato che si formò, quindi addizionata di soluzione concentrata di cloruro platinico. Si ottenne un cloroplatinato cristallizzato in aghi giallo-bruni, che ricristallizzato due volte dall' acido cloridrico, presentò la composizione ed i caratteri del cloroplatinato del 1-fenilpirazolo. Fondeva infatti decomponendosi alla temperatura di 170-171°, sull'acido solforico perdeva le due molecole di acqua di cristallizzazione e, riscaldato sotto il suo punto di fusione, le quattro molecole di acido cloridrico, trasformandosi nel composto platinopirazolico del Balbiano (1).

All'analisi diede i seguenti risultati:

	trovato	calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 2H^2O$
Acqua	4,92	4,90
		calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 4HCl$
Acido cloroidrico	20,66	20,93
		calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4$
Platino	27,71	27,87

(1) Rend. Acc. Lincei, vol. VII, 2° sem., fasc., I.

La seconda frazione, che era un liquido colorato in giallo d'oro e che bolliva alla temperatura dell'1-fenilpirazolo, all'analisi d'azoto ha dato il seguente risultato :

	trovato	calcolato per $C^3H^3N^2C^6H^5$
Azoto	19,12	19,44

Per controllo si convertì porzione della base in cloroplatinato, che all'analisi diede i seguenti risultati :

	trovato	calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 2H^2O$
Acqua	4,90	4,90
		calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 4HCl$
Acido cloroidrico	20,50	20,93
		calcolato per $(C^9H^7N^2)^2PtCl^8$
Platino	35,07	35,25

Rimane adunque così dimostrato che la dicloridrina simmetrica reagendo con la fenilidrazina dà il 1-fenilpirazolo.

II. *Azione della Fenilidrazina sulla Dicloridrina asimmetrica.*

L'α-dicloridrina che adoperai proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum : la purificai per distillazione raccogliendo la porzione che distillava fra 174-176°.

Le quantità messe a reagire erano proporzionali ad un peso molecolare di α-dicloridrina per 3 p. m. di fenildrazina e furono precisamente le seguenti :

α-dicloridrina	gr.	12
Fenilidrazina	„	30,5
Benzina secca	„	20

Senza solventi la reazione procede violentissima iniziandola con lieve riscaldamento.

Feci bollire tale miscela in apparecchio a ricadere per 11 ore; il liquido divenne subito rossastro e si deposero gr. 2,94 di una sostanza bianca cristallina, mentre svolgeasi abbondantemente ammoniaca. Questa sostanza cristallina non era altro che cloruro di ammonio puro, come risultò dall'analisi seguente:

	calcolato per NH^4Cl	trovato
Cloro	66,35	66,39

Distillato l'etere, col quale avevo lavato il cloruro ammonico, e la benzina, riscaldai il miscuglio a bagno di glicerina. A 120-123° cominciò la reazione che procedè poi energicamente da sè, e si separò dell'acqua che distillò mentre svolgeasi abbondantemente ammoniaca. Finita la reazione la massa era divenuta bruna. Ad essa si aggiunsero gr. 100 di acido solforico (1 parte per 3 p. di acqua) e si sottopose alla distillazione in corrente di vapore.

Col vapor d'acqua distillò dapprima una sostanza oleosa e in ultimo una piccola quantità di sostanza solida. Si estrasse il tutto con etere e la soluzione eterea venne disseccata con cloruro di calcio. Distillato l'etere si ebbe per residuo un liquido rossastro, che sottomisi alla distillazione frazionata.

Così ottenni:

a) Una piccola frazione che distillò tra 190-240°, la quale, acidificata con acido cloroidrico, precipitò traccio di una sostanza cristallina, donde separata per filtrazione, venne in seguito addizionata di etere e trattata con soluzione acquosa di cloruro platinico. Raccolsi così all'incirca gr. 0,3 di un cloroplatinato giallo, che fondeva decomponendosi a 168-169° e che all'analisi risultò cloroplatinato di 1-fenilpirazolo. Infatti:

	trovato	calcolato
		per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 2H^2O$
Acqua	4,93	4,90
		per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 4HCl$
Acido cloroidrico	20,65	20,93
		per $(C^9H^7N^2)^2PtCl^2$
Platino	35,35	35,25

b) La frazione più considerevole bollente fra 240-250°.

c) Altra piccola frazione bollente fra 250-260° di odore sgradevole.

Queste due porzioni furono riunite e trattate con acido cloroidrico che vi determinò tracce di precipitato cristallino, il quale è insolubile nell'acqua e riscaldandovelo vi si fonde resinificandosi in parte. La soluzione acida, trattata con cloruro platinico diede un precipitato cristallino giallo carico, ma che ben presto diventò bruno per riduzione. Si cristallizzò due volte dall'acido cloridrico bollente e così depurato si presentava sotto forma di una sostanza cristallizzata in aghi gialli con una punta di verde.

Il peso di questo cloroplatinato ascendeva a circa gr. 0,8 e l'analisi dimostrò essere cloroplatinato di 1-fenilpirazolo, inquinato da tracce di qualche altro composto platinico che ne abbassava il punto di decomposizione a 163-164°.

All' analisi ottenni:

	trovato	calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 2H^2O$
Acqua	4,83	4,90
		calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 4HCl$
Acido cloroidrico	21,71	20,93
		calcolato per $(C^9H^7N^2)^2PtCl^2$
Platino	35,82	35,25

In un' altra determinazione della perdita dell' acido cloroidrico ebbi il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 4HCl$
Acido cloroidrico	21,52	20,93

Il liquido rossastro acido, residuo della distillazione in corrente di vapore, si filtrò a freddo dalle resine, si concentrò e si trattò con idrato sodico fino a reazione fortemente alcalina, quindi si estrassero le basi con etere. Per l' aggiunta di idrato sodico si svolse ammoniaca. Distillato l'etere, rimase un liquido bruno-ros-

sastro, che sottoposi alla distillazione frazionata, donde raccolsi due porzioni:

La prima frazione, che distilla fra 180° e 195°, è un olio giallo, che, rettificato, passa per la massima parte a 180-182°.

L'analisi dimostra essere niente altro che anilina.

	trovato	calcolato $C^6H^5NH^2$
Azoto	14,65	15,05

La seconda frazione distilla da 195-265°. A 195° comincia uno svolgimento di ammoniaca e succede una reazione, mediante la quale si elimina acqua la quale distillando emulsiona l'olio basico che contemporaneamente passa.

Trattasi questa emulsione con acido solforico (di diluizione 1 a 3) fino a reazione acida. L'aggiunta dell'acido produce una massa solida inquinata da un po' di materia resinosa. Sottoposto il tutto alla distillazione in corrente di vapore, passano tracce di una sostanza che all'odore e alla reazione col legno d'abete e acido cloroidrico fumante, eseguita secondo consiglia il Fischer [1] si rivela come scatolo. Il solfato, residuo della distillazione in corrente di vapore, si purifica per cristallizzazione dall'acqua ed all'analisi risulta essere solfato di anilina; infatti:

	trovato	calcolato per $(C^6H^5NH^2)^2H^2SO^4$
Acido solforico	35,16	34,50

Altra piccola quantità di scatolo rinviensi nel residuo resinoso della distillazione delle basi. Fattane una soluzione eterea e trattata con acido picrico in soluzione pure eterea, formasi un precipitato bruno. Tanto il precipitato bruno, quanto il liquido etereo dànno l'odore e la reazione caratteristica col legno d'abete. Risulta da queste esperienze come anche dalla α-dicloridrina sebbene con reddito minore della β-dicloridrina, si ottenga il 1-fenilpirazolo.

(1) Liebig's Annalen, vol. CCXXXVI, p. 138.

III. *Azione della Fenilidrazina sulla Tribromidrina.*

Per eseguire questa esperienza mi preparai della tribromidrina mediante l'azione del bromo sul bromuro di allile e purificai il prodotto per distillazione, raccogliendo la frazione bollente a 215-220°.

Per una molecola di tribromidrina ho adoperato quattro molecole di fenilidrazina e le quantità da cui sono partito furono precisamente le seguenti:

Tribromidrina	gr.	28
Fenilidrazina	„	42
Benzina secca	„	25

Senza solventi la reazione e troppo violenta. Già a freddo la reazione incomincia, assumendo la miscela una colorazione rossastra e deponendo dei cristalli bianchi aciculari. Dopo 10 ore di ebollizione a ricadere, durante la quale erasi svolta abbondantemente dell'ammoniaca, raccolsi il precipitato bianco cristallino. Questo, lavato con etere ed asciugato tra carta, pesava gr. 9; nemmeno a caldo riduceva il liquido del Fehling e all' analisi risultava essere bromuro di ammonio. Infatti:

	calcolato per NH^4Br	trovato
Bromo	81,63	82,30

Neil' aggiungere l'etere di lavaggio al miscuglio, si separarono de' cristalli formati di piccole lamine madreperlacee in quantità all'incirca di gr. 0,2; questi raccolti e lavati con etere, risultarono essere bromidrato di fenilidrazina, identificato dalla riduzione che esercitava pur a freddo sul liquido del Fehling e dal punto di fusione e decomposizione, che è circa a 200°. (Determinazione di confronto con un campione puro).

Distillati l'etere e la benzina dal miscuglio, lo riscaldai a bagno di glicerina e a 125° cominciò una violenta reazione che proseguì poi da sè, svolgendosi gran quantità di ammoniaca, mentre la massa diventava bruna per resinificazione. La massa fu quindi

addizionata di acido solforico gr. 100 (diluito 1 p. per 3 p. di acqua) e sottoposta alla distillazione in corrente di vapore, col quale passò un olio giallo, che si estrasse con etere. Distillato l'etere, previo disseccamento con cloruro di calcio, restarono circa gr. 8 di un liquido rosso bruno dotato di odore pungente. Avendolo sottoposto alla distillazione frazionata, svolse anzitutto dei vapori di acido bromidrico, che raccolsi sull'acqua e vennero identificati col nitrato di argento; quindi alla temperatura di 235° distillò un olio misto a della sostanza cristallina, della quale, parte era trascinata coll'olio medesimo, parte depositavasi sul tubo refrigerante. Questa sostanza cristallina, che asciugata tra carta, presentasi in laminette splendenti, contiene bromo ed alla temperatura di 252-256°, benchè incominci a decomporsi, non è ancora fusa. Nel tubo collettore si raccolsero due porzioni di un olio giallo: la 1ª che passa fra 235-241° e la 2ª fra 241-243°.

La prima frazione, che è la più rilevante, filtrata attraverso lana di vetro dalla sostanza solida che l' inquinava, aggiuntovi acido cloridrico e separato il tenue precipitato che esso vi determina, quindi trattata con cloruro platinico, lascia precipitare un cloroplatinato, in aghi gialli scuri, i quali asciugati fra carta e quindi purificati per cristallizzazione dall'acido cloroidrico, presentano il punto di fusione e decomposizione 170° e tutti i caratteri del cloroplatinato dell'1-fenilpirazolo, come rilevasi dalla seguente analisi:

	trovato	calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 2H^2O$
Acqua	4,85	4,90
		calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 4HCl$
Acido cloridrico	20,99	20,93
		calcolato per $(C^9H^7N^2)^2PtCl^2$
Platino	35,54	35,25

La seconda frazione, olio giallo con odore di 1-fenilpirazolo, filtrata attraverso lana di vetro dalla sostanza solida che l' inquinava, separato il tenue precipitato che vi determinava l' acido cloroidrico, trattata quindi con cloruro platinico deponevà un pre-

cipitato giallo carico, il cui punto di fusione e decomposizione era 166-167° e che dall'analisi risultava essere anch'esso cloroplatinato di 1-fenilpirazolo. Infatti:

	trovato	calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4 . 2H^2O$
Acqua	4,89	4,90
		calcolato per $(C^9H^8N^2HCl)^2PtCl^4$
Platino	27,93	27,87

Non potei determinare la perdita dell' acido cloroïdrico perchè essendosi accidentalmente elevata la temperatura della stufa oltre i 180°, parte della sostanza si alterò profondamente.

Il liquido acido rossastro, residuo della distillazione in corrente di vapore, filtrato a freddo dalle resine e concentrato, fu trattato con un eccesso di idrato sodico e le basi furono estratte con etere. Distillato l' etere, rimase un residuo liquido rosso bruno del peso di circa gr. 20.

Sottoposto alla distillazione frazionata, si raccolse una prima porzione, la più rilevante, bollente fra 180-210°; la quale rettificata passava in massima parte alla temperatura di 181° e che all'analisi risultava essere anilina.

	trovato	calcolato per $C^6H^5NH^2$
Azoto	14,53	15,05

La seconda porzione fu raccolta da 210° a 280°. Era un olio giallo rosso, che tramandava odore di scatolo e passava insieme ad ammoniaca la quale cominciò a svolgersi alla temperatura di 210° e proseguì sino alla fine della distillazione.

Questo risultava di un miscuglio di anilina e di scatolo. Fattane una soluzione alcoolica, fu aggiunta alla soluzione alcoolica del residuo bruno della distillazione delle basi, che adorava fortemente pure di scatolo. Evaporata a bagno maria questa soluzione alcoolica, il residuo fu trattato con acido cloridrico ed acqua; rimasero indisciolte piccole quantità di un cloridrato bruno che fu accuratamente raccolto e lavato su filtro. Quindi fu trattato con soda

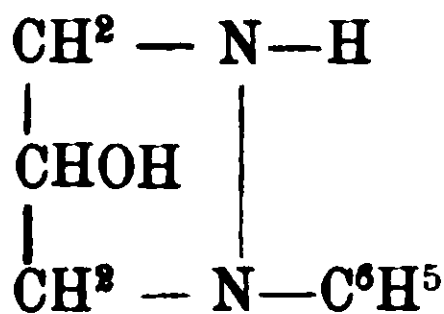
e si estrasse la base con etere, il quale evaporato, rimase un residuo bruno solido che fu ripreso con acqua bollente e filtrato a caldo. La soluzione acquosa si trattò con acido picrico e lentamente si depose un precipitato giallo, che messo su filtro presentava un colore giallo-rosso, odorava di scatolo e ne dava nettamente la reazione col legno d'abete ed acido cloroidrico.

Rilevasi da queste esperienze come anche dalla tribromidrina si possa ottenere, benchè il reddito sia ancora minore che non dalle reazioni della α- e β-dicloridrina, il 1-fenilpirazolo.

Accennerò in ultimo che, avendo fatto de' saggi preliminari sulla monocloridrina del glicol, ho ottenuto per l'azione della fenilidrazina una sostanza cristallizzata in laminette giallo d'oro lucenti, che fondono a 164° e che si resinificano coll' acido cloridrico.

Completerò lo studio di questa reazione e in una prossima Nota riferirò anche sulle reazioni complesse che avvengono tra la fenilidrazina e i derivati della glicerina, da' quali ora ho constatato la formazione dell'1-fenilpirazolo, osservando specialmente:

1° Se il prodursi dell' 1-fenilpirazolo dalla β-dicloridrina dipenda dalla formazione del composto

$$\begin{array}{ll} CH^2 - & N-H \\ | & | \\ CHOH & | \\ | & | \\ CH^2 - & N-C^6H^5 \end{array}$$

descritto dal Gerhard [1] il qual composto sarebbe la sostanza madre dell'1-fenilpirazolo.

2° Quali siano le sostanze che possano dare origine allo scatolo nell' azione della fenilidrazina sopra la α-dicloridrina e sulla tribromidrina.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

---

[1] Berl. Ber., T. XXIV, p. 352.

Azione del calore sui malati acidi di metilammina e benzilammina;

Nota di E. GIUSTINIANI.

(*Giunta il 20 dicembre 1891*).

Risulta dalle ricerche di Dessaignes ([1]), di Wolf ([2]) e di Pasteur ([3]) che il malato monoammonico fornisce per azione del calore un composto (Fumarimmide ?) che, per ebollizione prolungata con acido cloridrico o nitrico, si trasforma in acido aspartico inattivo.

Il prof. Piutti, allo scopo di arrivare all'acido etilaspartico inattivo, scaldò il malato di etilammina, ottenendone l' *etilfumarimmide*, che descrisse insieme all'acido corrispondente, ed un prodotto di condensazione amorfo, incapace di trasformarsi nell'acido etilaspartico cercato ([4]).

Questa differenza di comportamento richiedeva uno studio comparativo dei prodotti di decomposizione che si ottengono scaldando i malati delle ammine grasse e aromatiche: debbo alla cortesia del prof. Piutti l'avermi affidato la continuazione di queste ricerche sopra i malati di metilammina e benzilammina.

Ne riferisco sommariamente in questa Nota, riserbandomi di pubblicare fra breve una completa relazione del lavoro.

Il malato acido di metilammina scaldato verso 200^0 si scinde parzialmente in acqua e *metilfumarimmide* che distillano:

$$C_4H_6O_5\,,\ NH_2CH_3 = 3H_2O + C_4H_2O_2 : NCH_3$$

mentre in gran parte si trasforma in un prodotto di condensazione amorfo che scaldato in tubo chiuso anche a 150^0 con acido cloridrico non dà l'acido metilaspartico.

([1]) Jahresb. 1850, p. 414; 1857, p. 309.
([2]) Ann. 75, 298.
([3]) Jahresb. 1811, 889-392.
([4]) Gazz. chim. XVIII, p. 483.

Il malato acido di benzilammina nelle stesse condizioni dà pure la *benzilfumarimmide*:

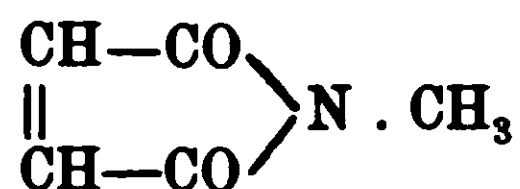
$$C_4H_6O_5 . NH_2 . C_7H_7 = 3H_2O + C_4H_2O_2 : N . C_7H_7 \quad .$$

Inoltre dal residuo fisso si estraggono due sostanze cristallizzate aventi la stessa composizione centesimale e la stessa grandezza molecolare: dai risultati analitici e dai derivati che se ne ottengono si deduce che sono *due benzilmalimmidi isomeriche*, formatesi per eliminazione di due molecole di acqua dal malato di benzilammina.

$$C_4H_6O_4 . NH_2 . C_7H_7 = 2H_2O + C_4H_4O_3 : N . C_7H_7 \quad .$$

Si ricava inoltre anche in questo caso un prodotto di condensazione amorfo che con acido cloridrico in tubo chiuso verso 200° si scioglie, rimanendo però inalterato.

I. *Metilfumarimmide.*

$$\begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{matrix} \!\!> N . CH_3$$

Prismi allungati bianchi fusibili fra 90° e 92°, solubili in alcool, più difficilmente in acqua ed in etere, pochissimo nella benzina. È facilmente volatile e provoca forte lacrimazione.

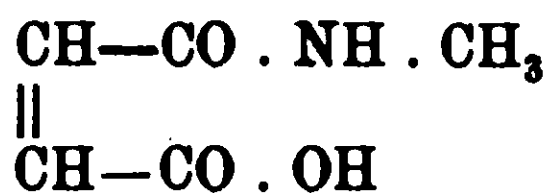
Ricristallizzata dall' etere e seccata nel vuoto dette i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,2511 di sostanza dettero gr. 0,4990 di CO_2 e gr. 0,105 d'H_2O.
" 0,220 " " cc. 23,12 di N a 15° e 761^{mm}.
ossia a 0°, e 760^{mm} cc. 21,94 = gr. 0,027561028 di N.

E sopra 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	per $C_5H_5NO_2$
C =	54,19	—	54,05
H =	4,64	—	4,50
N =	—	12,52	12,61

In soluzione acetica addiziona bromo dando un bromocomposto fusibile a 97°. Fusa con potassa svolge metilammina, lasciando un residuo di fumarato potassico. Sciolta a freddo in potassa concentrata si colora intensamente in rosso-violetto, dando il sale potassico dell'acido metilfumarammico:

$$\begin{array}{l} CH-CO.NH.CH_3 \\ \| \\ CH-CO.OH \end{array}$$

che si separa saturando la soluzione alcalina con acido cloridrico.

È in piccoli cristalli lamellari bianchi, fusibili a 149°, solubili in acqua e in alcool, poco nell' etere. Addiziona bromo anche a freddo.

Dà un sale di argento bianco, amorfo, alterabile alla luce.

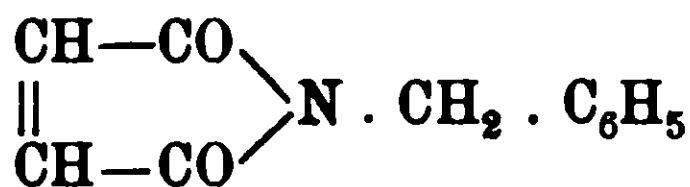
Una determinazione di Ag dette i seguenti risultati:

Gr. 0,2056 di sale dettero gr. 0,0939 di Ag.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_5H_6AgNO_3$
Ag =	45,67	45,76

II. *Benzilfumarimmide.*

$$\begin{array}{l} CH-CO\diagdown \\ \| \qquad\qquad N.CH_2.C_6H_5 \\ CH-CO\diagup \end{array}$$

Quando è impura si presenta in massa cristallina leggermente rosea, facilmente fusibile sotto l'acqua calda, in cui rimane per qualche tempo allo stato di soprafusione. Ricristallizzata dall' alcool, è in prismi splendenti, aggruppati, che seccati nel vuoto sull'acido solforico fondono a 67°,5.

Ecco i risultati dell'analisi:

I. gr. 0,2635 di sostanza fornirono gr. 0,6813 di CO_2 e gr. 0,1185 di H_2O.

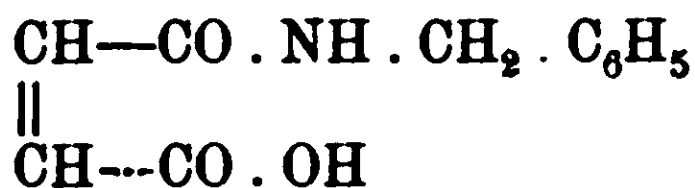
II. gr. 0,2540 di sostanza fornirono cc. 16,6 di N a 20° e 760mm. ossia cc. 15,46 a 0° e 760 = gr. 0,01942(0952 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{11}H_9NO_2$
C =	70,51	—	70,58
H =	4,99	—	4,81
N =	—	7,64	7,49

È un poco solubile nell' acqua, si scioglie bene in alcool caldo ed in etere. Ha sapore pungente, con gli alcali si colora in rosso-violetto sciogliendosi. In soluzione eterea bollita a ricadere con bromo, dà un bromocomposto liquido. Sciolta in un miscuglio di acido nitrico e solforico, dà un derivato nitrurato che si separa per aggiunta di acqua e che cristallizza dall'alcool in aghetti lucidi giallo-chiari fusibili a 173°.

Con soluzione concentrata di potassa a freddo, dà il sale potassico dell'*acido benzilfumarammico*,

$$\begin{array}{l} CH—CO.NH.CH_2.C_6H_5 \\ \| \\ CH—CO.OH \end{array}$$

Saturando la soluzione con acido cloridrico, si separa l' acido libero in cristallini bianchi lamellari fusibili a 138°, soiubili in acqua, alcool ed etere, pochissimo nella benzina.

Questo acido dà un sale argentico bianco, amorfo, molto alterabile alla luce: al calore si scompone rapidamente esplodendo.

Tanto l'acido benzilfumarammico che la benzilfumarimmide fusi con potassa svolgono benzilammina e lasciano un residuo da cui l'acido cloridrico precipita acido fumarico.

III. *Benzilmalimmidi.*

Estraendo con acqua calda il residuo della decomposizione del malato di benzilammina si ricavano due sostanze ben cristallizzate,

di cui l'una è in cristalli tabulari e quando è pura fonde a 114°; l'altra che si separa dalle acque madri della prima e si ricava in maggior copia dalle ultime estrazioni, purificata per cristallizzazioni dall'alcool acquoso fonde a 105°.

Le due sostanze hanno la stessa composizione centesimale, come risulta dalle analisi :

Sostanza fusibile a 114°

I. gr. 0,2035 di sost. dett. gr. 0,4812 di CO_2 e gr. 0,1028 di H_2O.

II. gr. 0,2558 di sost. dett. cc. 15 di N a 26°,8 e 762^{mm},3.
ossia a 0° e 760^{mm} cc. 13,71 = gr. 0,017222502 di N.

Sostanza fusibile a 105°

III. gr. 0,2229 di sost. dett. gr. 0,5280 di CO_2 e gr. 0,1078 di H_2O.

IV. gr. 0,2293 di sost. dett. cc. 13,53 di N a 20° e 760^{mm}.
ossia a 0° e 760^{mm} cc. 12,64 = gr. 0,01587836 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato			
	I.	II.	III.	IV.
C =	64,48	—	64,60	—
H =	5,61	—	5,37	—
N =	—	6,73	—	6,92

Questi valori concordano colla formola

$$C_{11}H_{11}NO_3 \quad .$$

che è quella della benzilmalimmide, per cui si calcola :

C =	64,39
H =	5,36
N =	6,82

In modo simile si comportano le due sostanze rispetto alla legge di Raoult. Infatti le determinazioni crioscopiche fatte in soluzione acetica, dimostrano che hanno anche la stessa grandezza molecolare:

		concentrazione	abbassamento	coeff. d'abbass.	abb. molecolare per $C_{11}N_{11}NO_3$
Sostanza fusibile a 114°	I.	1,967	0,35	0,1779	36,46
	II.	4,202	0,795	0,18919	38,78
Sostanza fosibile a 105°	III.	3,039	0,58	0,191	39,15
	IV.	6,005	1,14	0,1915	39,25

	trovato				calcolato
	I.	II.	III.	IV.	per $C_{11}H_{11}NO_3$
Peso molecolare	219	206	204	203	205

Non ho ancora raccolti fatti sufficienti per decidere se l'isomeria di queste due sostanze dipende *dalla sostituzione simmetrica e assimmetrica della benzilammina*, *oppure provenga da una diversa posizione dell' ossidrile malico;* intanto però mi limito a descrivere parallelamente i principali caratteri delle due benzilmalimmidi e dei derivati che fin quì ho preparati.

α-Benzilmalimmide.

Pagliette cristalline fusibili a 114°, solubili in acqua calda, in alcool ed in etere, meno solubili nel benzolo, solubilissimi in acido acetico.

È neutra: scaldata a 200-210° *sublima inalterata senza svolgere acqua.*

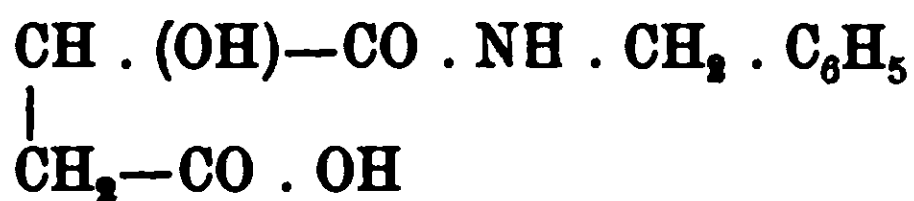
β-Benzilmalimmide.

Cristalli aciculari, talora voluminosi, prismatici, fusibili a 105°, solubili in acqua calda, in alcool ed in etere, quasi insolubili nel benzolo, solubilissimi in acido acetico.

È neutra: scaldata a 200-210° si *sdoppia parzialmente in acqua e benzilfumarimmide,* in parte si polimerizza.

Dà un composto nitrurato difficilmente cristallizzabile. Sciolta a freddo nella potassa al 20 % dà il sale potassico dell' acido benzilmalammico che si separa saturando la soluzione con acido cloridrico e fonde a 130-132°.	Dà un composto nitrurato giallo. Sciolta a freddo nella potassa al 20 % dà il sale potassico dell' acido benzilmalammico che, isolato, fonde a 130-132°.
Con potassa concentrata e a caldo svolge benzilammina lasciando un residuo di malato potassico.	Con potassa concentrata e calda dà benzilammina e malato potassico.
Si scioglie inalterata nell'anidride acetica.	Si scioglie inalterata neil' anidride acetica.
Bollita a ricadere con cloruro di acetile dà un composto acetilieo, pochissimo solubile in acqua, che cristallizza lentamente dall'alcool diluito e fonde a 90°.	Dà in modo analogo un derivato acetilico in piccoli cristalli bianchi fusibili a 102°, solubilissimi in alcool e nell'etere.
Con cloruro di benzoile a 160-170° da un benzoilderivato, cristallizzabile dall'alcool acquoso in piccoli aghi aggruppati in mammeloni, fusibili verso 100°.	Il composto benzoilico è in aghetti isolati fusibili a 122°.

Acido benzilmalammico.

$$\begin{array}{l} CH\,.\,(OH)-CO\,.\,NH\,.\,CH_2\,.\,C_6H_5 \\ | \\ CH_2-CO\,.\,OH \end{array}$$

È in cristallini bianchissimi fusibili a 130-132°, poco solubili nell'acqua fredda, molto nell'acqua bollente, solubilissimi in alcool ed in etere.

In soluzione neutra dà un *sale di argento* che si separa in polvere cristallina, bianca, lentamente alterabile alla luce.

Eccone i risultati analitici :

I. gr. 0,2823 di sostanza fornirono gr. 0,4127 di CO_2 e gr. 0,0968 di H_2O.

II. gr. 0,2823 di sostanza fornirono gr. 0,0922 di Ag.

E sopra 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	per $C_{41}H_{12}AgNO_4$
C =	39,87	—	40,00
H =	3,80	—	3,63
Ag=	—	32,66	32,72

Il cloruro di acetile ed il cloruro di benzoile agiscono sull'acido benzilmalammico con sviluppo di acido cloridrico anche a freddo. Il composto *monoacetilico* ($C_{11}H_{12}(CO . CH_3)NO_4$) che si forma è una polvere cristallina di un bianco sporco, solubile in alcool e in etere, poco solubile in acqua. Fonde a 87°.

Il *derivato benzoilico* ($C_{11}H_{12}(CO . C_6H_5)NO_4$) è in minutissimi cristalli bianchi, solubilissimi in alcool ed in etere, quasi insolubili nell'acqua. Fonde a 117°.

Bollito con acqua si scompone liberando acido benzoico.

Avrei voluto confrontare questi due ultimi composti coi prodotti della saponificazione delle acetilbenzilmalimmidi e delle benzoilbenzilmalimmidi : però la potassa anche diluitissima agisce profondamente sopra queste ultime, asportandone anche l'acetile ed il benzoile : quindi la saponificazione riproduce in tutti i casi lo stesso acido benzilmalammico.

Napoli. Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Sopra gli alcaloidi del « Lupinus albus »;

Nota preliminare di ARTURO SOLDAINI.

(*Giunta il 20 dicembre 1891*).

Da oltre un anno, nel laboratorio del prof. A. Piutti di Napoli, mi occupo degli alcaloidi del *Lupinus albus*.

Una recente pubblicazione di Siebert [1] sopra la Lupanina del *Lupinus angustifolius* mi costringe a riferire brevemente i risultati da me ottenuti.

Se l'estratto acquoso concentrato del lupino si mescola con calce caustica e si estrae poscia a ricadere con benzina di petrolio, da questa, con opportuni trattamenti, si ottengono due alcaloidi della stessa composizione elementare, l'uno solido, cristallizzato in prismi fusibili a 99°, l'altro liquido e di consistenza oleosa.

L'alcaloide solido venne esaminato cristallograficamente dal prof. E. Scacchi, il quale gentilmente mi comunicò quanto segue:

Sistema cristallino monoclino.

$$a : b : c = 1{,}7983 : 1 : 1{,}6710$$

$$\beta = 83^\circ 14'.$$

Forme osservate:

A	C	a	p
(100)	(001)	$(10\bar{1})$	(111)
$\infty P \infty$	$0P$	$P\infty$	$-P$

Combinazioni osservate:

$$BAap = (001)\,(100)\,(10\bar{1})\,(111)$$

[1] Archiv der Pharmacie **229**, Heft 7,—531 (1891).

Angoli	Calcolati	Misurati		
		Medie	n	Limiti
A : C = 100 : 001	*	83°,14'	4	83°,07' — 83°,44'
A : d = 100 : 101	50°,45'	50 ,03	2	50 ,39 — 50 ,47
C : d' = 001 : $\bar{1}$01	46 ,01	45 ,58	4	45 ,39 — 46 ,30
C : p = 001 : 111	*	59 ,42	4	59 ,20 — 60 ,02
A : p = 100 : 111	*	61 ,34	4	61 ,09 — 61 ,44
d : p = 10$\bar{1}$: 111	92 ,47	92 ,59	4	92 ,40 — 93 ,40
p : p' = 111 : $\bar{1}1\bar{1}$	82 ,01	82 ,40	1	— —

I cristalli sono incolori semitrasparenti , con splendore vitreo poco vivace, in forma di corti prismi diretti nel senso nell'asse *b*. Le facce A e a danno immagini adatte per le misure goniometriche, le altre C e p danno riflessioni deboli ed indecise. Per lo scarso numero dei cristalli adatti a misure goniometriche i valori degli elementi e degli angoli calcolati debbono ritenersi solo approssimativi.

L'analisi elementare dell'alcaloide, più volte cristallizzato dall'etere di petrolio dette i seguenti risultati :

I. gr. 0,2054 di sostanza dettero gr. 0,1816 di H^2O e gr. 0,5453 di CO^2.

II. gr. 0,261 di sostanza dettero gr. 0,2322 di H^2O e gr. 0,6952 di CO^2.

III. gr. 0,165 di sostanza dettero cc. 16 di azoto a 21°,5 e 760,6 mm., ossia a 0° e 760 mm. cc. 14,84 = gr. 0,01874 di azoto.

IV. gr. 0,1664 di sostanza dettero cc. 17,3 di N a 22° e 731 mm., ossia cc. 15,4 a 0°, e 760 mm., corrisp. a gr. 0,01945 d'azoto.

V. gr. 0,19446 di sostanza dettero cc. 20 di N a 25°,7 e 736,6 mm., ossia cc. 17,7 a 0° e 760 mm.. corrisp. a gr. 0,022367 di azoto.

Ossia in cento parti :

	trovato				calcolato per $C^{15}H^{24}N^2O$
I.	II.	III.	IV.	V.	
72,39	72,64	—	—	—	72,58
9,72	9,88	—	—	—	9,67
—	—	11,36	11,69	11,49	11,29

La formola $C^{15}H^{24}N^2O$ che meglio corrisponde ai risultati analitici, venne confermata coll'analisi di alcuni sali e colla determinazione della grandezza molecolare col metodo di Raoult.

Eccone i risultati avuti colla soluzione acquosa:

	concentrazione	abbassamento	coeff. di abbass.	abbass. molecolare per $C^{15}H^{24}N^2O$
I.	0,8248	0,065	0,0788	19,54
II.	2,4928	0,195	0,0782	19,39
III.	2,4928	0,190	0,0766	18,90
IV.	2,5000	0,195	0,0780	19,34

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C^{15}H^{24}N^2O$
Peso molecolare	241	243	248	243	248

I sali analizzati furono i seguenti :

Cloridrato $C^{15}H^{24}N^2O . HCl + 2H^2O$ p. fus. 124-135°.

Jodidrato $C^{15}H^{24}N^2O . HI$ da 105-110° non perde acqua, fonde a 185°.

Cloroaurato $C^{15}H^{24}N^2O . HCl . AuCl^3$.

Cloroplatinato $(C^{15}H^{24}N^2O . HCl)^2 PtCl^4$.

Solfocianato $C^{15}H^{24}N^2O . HSCN + H^2O$ fonde a 124°.

Joduro dell'alcaloide-ammonio $C^{15}H^{24}N^2O . CH^3I$ fonde a 233°.

Composto bromurato $C^{15}H^{24}N^2O . Br^3$ fonde a 124-125°.

Altre prove furono pure istituite per indagarne la costituzione.

L' alcaloide liquido corrisponde pure alla formola $C^{15}H^{24}N^2O$ e per i caratteri sembra identico alla *Lupanina* che Hagen per il primo (¹) isolò dal *Lupinus angustifolius* e che ora viene nuovamente studiata dal Siebert (²).

(¹) Ann. der Chem., **230**, 367 (1885).

(²) Loc. cit.

Il confronto chimico e cristallografico dei sali che esso forma con quelli dell' alcaloide solido non sono ancora terminati e non posso perciò ancora dire se i due alcaloidi da me ottenuti *sono la stessa specie chimica o se pure uno di essi sia la trasformazione dell' altro.* Ad ogni modo però, con questa Nota, mi riservo la continuazione dell' argomento, nonchè lo studio della costituzione dell'alcaloide fus. ai 99^0 che il Siebert non ha rinvenuto nel *Lupinus angustifolius.*

Napoli. Istituto di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Ricerche sull'acido santonico;

di L. FRANCESCONI.

(*Giunta l'8 febbrajo 1892*).

L'acido santonico $C_{15}H_{20}O_4$ si otteneva la prima volta per l'azione prolungata della barite a caldo sulla santonina $C_{15}H_{18}O_3$, dai signori professori Cannizzaro e Sestini ([1]); il primo dei quali, facendone suo oggetto di studio, ricavava da questa sostanza numerosi ed interessanti derivati.

. Riassumerò brevemente quello che erasi fatto su questo acido fino al giorno in cui per consiglio del professore Cannizzaro ne ho intrapreso lo studio.

L'acido santonico è un isomero dell'acido santoninico di Hesse, e come esso è un acido monobasico, ma ne differisce:

1° Perchè non ridà per eliminazione di una molecola di acqua la santonina, la quale perciò non può considerarsi come il suo corrispondente lattone.

2° Fa gli eteri metilico ([2]), ed etilico ([3]) con gli ordinari metodi di eterificazione degli acidi energici.

3° Col cloruro, bromuro e joduro di fosforo, fa il cloruro ([4]) bromuro e joduro ([5]) corrispondenti.

$$C_{15}H_{19}O_3Cl,—C_{15}H_{19}O_3Br,—C_{15}H_{19}O_3J\quad,$$

i quali per l'azione dell'acqua ridànno l'acido, e per l'azione degli alcoli dànno gli eteri.

È singolare il modo di comportarsi di questo acido con il cloruro di acetile; il Sestini credè ([6]) che facesse il derivato acetilico, come se contenesse un ossidrile alcoolico, ma il Cannizzaro e il

([1]) Gazzetta Chimica, 1873, vol. III, pag. 241.

([2]) Cannizzaro, Gazz. Chim., 1876, vol. VI, pag. 355.

([3]) Sestini, Gazz. Chim., vol. VI, pag. 148,

([4]) Cannizzaro e Valente, Accademia dei Lincei, "Transunti", 1876, p. 27.

([5]) Cannizzaro e Carnelutti, Acc. dei Lincei, "Trans.", 1876 pag. 28.

([6]) Sestini, Gazzetta Ch. italiana, 1875, vol. V, pag. 121.

Valente [1] dimostrarono che in questa reazione si produce il cloruro santonico e non un derivato acetilico [2].

Con acido jodidrico e fosforo rosso [3] dà un olio, che è un miscuglio di un joduro e di un idrocarburo, e due sostanze cristallizzate, le metasantonine, isomere della santonina, dal punto di fusione 160°,5 e 136°, somigliantissime tra di loro nel comportamento chimico e nelle proprietà fisiche [4].

Le metasantonine si possono anche ottenere per azione degli acidi jodidrico e solforico concentrati [5] su un altro isomero della santonina, la parasantonide.

Riscaldando per più ore, la soluzione dell' acido santonico nell'acido acetico glaciale, distillando ed innalzando la temperatura del residuo fin verso i 180°, si ottiene la santonide $C_{15}H_{18}O_3$, anidride corrispondente all' acido metasantonico, mentre spingendo ancor più il riscaldamento, si ha la parasantonide, la quale per azione degli alcali, assorbe una molecola di acqua e conduce ad un quarto isomero dell'acido santonico, l'acido parasantonico.

Sia l'acido meta, che il parasantonico, sono acidi monobasici, e dànno eteri mono-metilico ed etilico; però differiscono, oltrechè nelle proprietà fisiche, anche nel comportamento chimico, perchè il primo con cloruro d'acetile e cloruro fosforoso dà, come l'acido santonico, un cloruro corrispondente, mentre l' altro coi medesimi reagenti si trasforma nella parasantonide.

(1) Cannizzaro e Valente, Acc. dei Linc., " Trans. ", 1876, pag. 25.

(2) Il prof. Cannizzaro ha sottoposto in varii modi l'acido santonico all'azione dell'anidride acetica, al fine di diagnosticare se vi esistesse un ossidrile alcoolico o fenico. Egli ha ottenuto due prodotti, che per la composizione sarebbero un mono ed un biacetil-santonico, ma il modo di comportarsi del primo dimostra, che l' acetile ha sostituito l' idrogeno metallico facendo un santonato acetilico; il secondo poi per azione degli alcali non ridà l'acido santonico, ma l'isomero metasantonico.

Il prof. Cannizzaro si riserva di pubblicare questi risultati, insieme ad altri che svelino la costituzione dei tre acidi isomeri santonico, metasantonico e parasantonico.

(3) Cannizzaro e Amato, Gazz. Chim. ital., 1874, vol. IV, pag. 446. — Cannizzaro e Carnelutti, idem., 1878, vol. VIII, pag. 318.

(4) Il prof. Cannizzaro in ultime esperienze inedite ha osservato che durante la reazione si svolge acido carbonico.

(5) Cannizzaro e Carnelutti, idem, 1880, voi. X, pag. 461.

L'amalgama di sodio ([1]) agendo in soluzione alcalina concentratissima e bollente, aggiunge due atomi di idrogeno all'acido santonico, trasformandolo nell'acido idrosantonico, il quale per azione dell'acido acetico glaciale, dà la corrispondente anidride, l'idrosantonide; e con i cloruri di acetile e di benzoile, i derivati acetilico e benzoilico di tale anidride.

L'idrosantonato di argento col riscaldamento depone argonto e si trasforma nel metasantonato.

Da tutti questi fatti non si è potuto ancora nulla ricavare di bene fondato per la costituzione dell'acido santonico; vi si ammette l'esistenza di un carbossile, solo perchè si comporta come un acido energico; ma nulla può dirsi sulla condizione degli altri due atomi di ossigeno.

Alcune delle mie esperienze che passo a descrivere, dimostrano in modo sicuro, che v'è un ossigeno in forma chetonica come nella santonina; le altre accrescono il materiale per discutere la costituzione dell'acido santonico e dei suoi isomeri.

Azione dell'idrossilammina sull'etere e sull'acido santonico

Ossima dell'etere santonico.

Al fine di dimostrare se nell'acido santonico si mantiene l'ossigeno chetonico, che i composti idrazinico ([2]) ed ossimico ([3]) rivelarono nella santonina, provo la reazione del Meyer sul santonato etilico, avendo questo stabilità maggiore e caratteri meglio definiti dell'acido corrispondente.

Alla preparazione della ossima dell'etere santonico applico il seguente processo, che die' sì buoni risultati per la santonina e che pure in questo caso mi sembrò il migliore, sia per la resa, sia per la purezza del prodotto.

Disciolgo 50 gr. di etere santonico e 25 gr. di cloridrato di idrossilammina, in circa 1500 cc. di alcool al 90 % riscaldando a bagno maria, aggiungo 25 gr. di carbonato di calcio precipitato

([1]) Cannizzaro, Gazz. Ch. ital., 1876, pag. 341.
([2]) G. Grassi-Cristaldi, Gazz. Ch. ital., vol. XVII, pag. 526.
([3]) Gucci P., Gazz. Ch. ital., vol. XIX, pag. 367.

e continuo il riscaldamento per 7 od 8 ore fra i 70° e 75°, finchè non cessa lo sviluppo di acido carbonico, che si ha continuo durante la reazione; filtro per separare il carbonato di calcio in eccesso dalla soluzione leggermente giallognola, che in seguito distillo a pressione ridotta riducendola a 250 o 300 cc., ed aggiungendo 4 o 5 volumi di acqua bollente, ottengo una sostanza che si separa dal liquido bianca oleosa, e che per raffreddamento diviene solida e cristallina.

Raccolgo su cencio e lavo con acqua; disciolgo nuovamente in alcool dal quale la riprecipito aggiungendo 4 o 5 volumi d'acqua alcalina per carbonato sodico.

Filtro nuovamente [1], lavo con molta acqua, asciugo tra carta e cristallizzandola due o tre volte dall'alcool comune, la ottengo bianca purissima, in cristalli laminari raggiati, dal punto di fusione costante 126-127°.

Analizzata die' i seguenti risultati:

Gr. 0,2748 di sostanza diedero gr. 0,6695 di CO_2 e gr. 0,2133 d'H_2O.

Gr. 0,3835 di sostanza diedero cm^3 15,60 di azoto alla temperatura 16°,4 ed alla pressione 764 mm..

Da cui riferendosi a 100 si ha:

	calcolato	trovato
C_{17}	64,44	64.44
H_{25}	8,14	8.62
N	4,56	4.74
O_4	22,86	
	100,00	

È molto solubile nell'etere e nell'alcool; pochissimo nell'acqua calda e pressochè insolubile nell'acqua fredda.

È otticamente attiva e devia a sinistra il piano di polarizzazione della luce, come risulta da una esperienza fatta sulla sua soluzione alcoolica al polarimetro di Laurent, in tubo lungo mm. 220.

Gr. 2,5530 di sostanza sciolti in 50 cc. di alcool assoluto diedero,

(1) Nel liquido alcalino rimane disciolta una sostanza della quale parlerò in seguito.

per la riga gialla del sodio, una deviazione a sinistra di $4^0,10$; da cui si ha :

$$[\alpha]_D = -36,5.$$

Per azione dell' acido cloridrico diluito sulla sua soluzione acquosa alcoolica, questa sostanza assorbendo acqua, si decompone in idrossilammina, rivelata dal suo potere riducente sul reattivo cupropotassico del Trommer, ed in etere santonico, identificato per il suo punto di fusione caratteristico 95-96°, e per altri caratteri fisici.

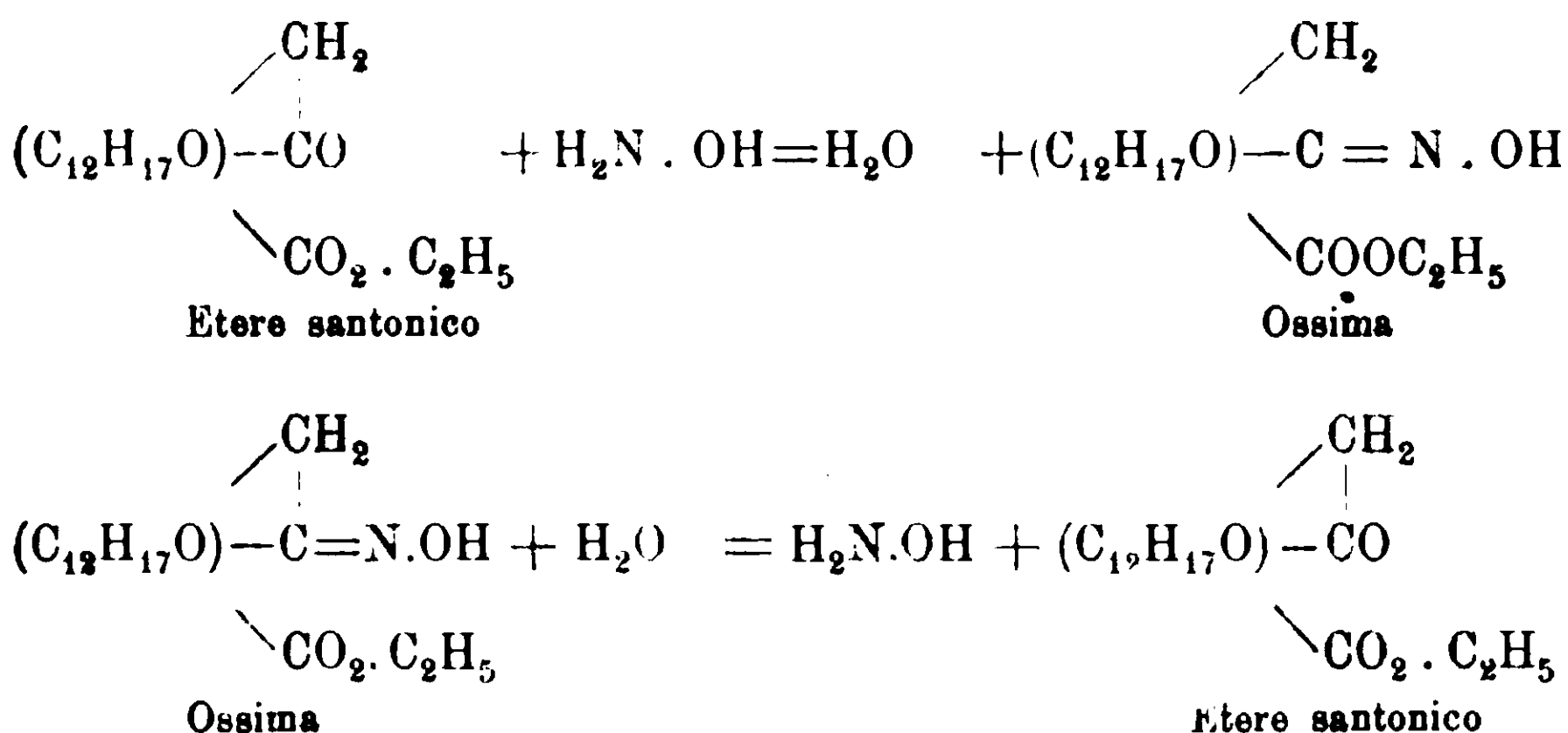
Si può perciò concludere, che la sostanza ottenuta per azione dell' idrossilammina sull' etere santonico è realmente un' ossima, e per conseguenza l' etere santonico, e naturalmente anche l' acido santonico, contengono un ossigeno in forma chetonica.

Le due reazioni descritte possono rappresentarsi colle seguenti equazioni :

$$(C_{12}H_{17}O){<}\begin{matrix}CH_2 \\ | \\ CO \\ CO_2 . C_2H_5\end{matrix} + H_2N . OH = H_2O + (C_{12}H_{17}O){<}\begin{matrix}CH_2 \\ | \\ C = N . OH \\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

Etere santonico — Ossima

$$(C_{12}H_{17}O){<}\begin{matrix}CH_2 \\ | \\ C{=}N.OH \\ CO_2 . C_2H_5\end{matrix} + H_2O = H_2N.OH + (C_{12}H_{17}O){<}\begin{matrix}CH_2 \\ | \\ CO \\ CO_2 . C_2H_5\end{matrix}$$

Ossima — Etere santonico

Ossima dell' acido santonico.

Alla ossima dell' acido santonico si può facilmente pervenire in due modi diversi :

1° *Azione della potassa sull' ossima dell' etere santonico.*

Saponificai l' ossima dell' etere santonico riscaldandola per due ore a b. m. ed a ricadere con potassa alcoolica; in seguito distillato nel vuoto la maggior parte del liquido, ripresi con acqua ed

acidificando con acido cloridrico diluito precipitò una sostanza bianca, solida, che raccolta su cencio, lavata con acqua, seccata e cristallizzata dall'etere anidro presentò il punto di fusione 174-176°. Analizzata diede un eccesso di carbonio sulla formula dell'ossima dell'acido, dovuto probabilmente alla presenza di acido santonico formatosi per l'azione dell'acido cloridrico sulla ossima.

Procedei perciò alla sua purificazione nel modo seguente:

La disciolsi nell'acqua di barite. Dalla soluzione perfettamente limpida, dopo qualche tempo, si separò il sale di bario della ossima in cristallini che raccolsi su filtro e lavai ripetutamente con acqua.

In seguito sospesi il sale di bario nell'acqua in un imbuto a rubinetto, aggiunsi acido acetico diluito ed in difetto ed agitando con etere, estrassi la ossima formatasi, la quale si ottenne in bellissimi cristallini dal punto di fusione 186-187°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3018 di sostanza diedero gr. 0,7137 di CO_2 e gr. 0,2150 di H_2O.

Gr. 0,468 di sostanza diedero cm^3 21,1 di azoto alla temperatura di 11°,2 ed alla pressione di 751 mm.

Da cui si ha:

	calcolato	trovato
C_{15}	64,51	64,49
H_{21}	7,52	7,91
N	5,01	5,23
O_4	22,96	
	100,00	

2° *Azione dell' idrossilammina sull' acido santonico.*

In modo più sollecito e conveniente si ottiene la suddetta ossima per l'azione diretta dell'idrossilammina sull'acido santonico, poichè facendone la preparazione nel seguente modo, si ha pura ed in quantità pressochè teoretiche.

A 16 gr. di acido santonico ed 8 gr. di cloridrato di idrossilammina disciolti in 350 o 400 cc. di alcool al 90 % si aggiungono 8 gr. di carbonato di calcio precipitato [1] e si tiene a rica-

[1] Se invece del carbonato di calcio si impiega idrato potassico o sodico

dere a bagno maria fra i 70-75^0 per 6 o 7 ore circa agitando continuamente.

Si filtra, si lava con alcool il carbonato di calcio in eccesso; il liquido leggermente giallognolo si riduce a 100 cc. circa distillando a pressione ridotta, ed aggiungendo ad esso 4 o 5 volumi d'acqua bollente, si precipita l'ossima dell'acido mentre per raffreddamento se ne separa ancora cristallina e leggermente colorata in giallo.

Si filtra, si lava con acqua e si asciuga tra carta, e cristallizzandola ripetutamente dall'etere anidro si ottiene sempre colorata e dal punto di fusione 176-179^0.

Da una determinazione di azoto ebbi 0,52 $^0/_0$ in più sulla quantità calcolata per l'ossima dell'acido. Purificai la sostanza facendone il sale di bario, e decomponendo il medesimo nel modo precedentemente descritto, ottenni così la ossima dell' acido santonico purissima, dal punto di fusione 186-187^0.

Analizzata diede i seguenti numeri :

Gr. 0,2980 di sostanza diedero gr. 0,7017 di CO_2 e gr. 0,2041 di H_2O.

Gr. 0,3830 di sostanza diedero cm.^{3} 16,25 di azoto alla temperatura di 8^0,2 ed alla pressiono di 758^{mm},5.

Da cui si ha :

	calcolato	trovato
C_{15}	64,51	64,23
H_{21}	7,52	7,61
N	5,01	5,16
O_4	22,96	
	100,00	

per mettere in libertà l'idrossilammina, allora durante la reazione ei svolge ammoniaca ed azoto, e solo in determinate condizioni di temperatura e concentrazione si ottiene la ossima dell'acido; però sempre mescolata ad una sostanza che formasi di preferenza spingendo la t.mperatura la durata della reazione ed aumentando la quantità di idrossilammina.

Questa è la difficilissima a purificarsi ; conserva sempre aspetto resinoso e fonde tra i 120-140^0.

Analizzata contiene quasi il doppio dell'azoto calcolato per l'ossima dell'acido santonico.

L'ossima dell'acido è una sostanza solubile discretamente nell'etere e nell'alcool dai quali si riottiene in piccoli cristallini, è poco solubile nell'acqua a freddo, e molto più a caldo.

Devia fortemente a sinistra il piano di polarizzazione della luce, come risulta da un' esperienza fatta sulla sua soluzione alcoolica col suddetto apparecchio di Laurent.

Gr. 0,5468 sciolti in 25 cc. di alcool diedero una deviazione di $3^0,125$ alla temperatura di 16^0, da cui per la riga gialla del sodio si ha:

$$[\alpha]_D = -64,9 .$$

L'acido cloridrico, e in generale gli acidi energici, anche se diluiti, reagiscono sulla soluzione acquosa od acquosa-alcoolica della ossima ed in un tempo maggiore o minore a seconda della loro energia, decomponendola in idrossilammina ed acido santonico, che facilmente si identifica trasformandolo nel suo etere etilico (95-96^0).

Le equazioni che rappresentano le tre reazioni descritte sono:

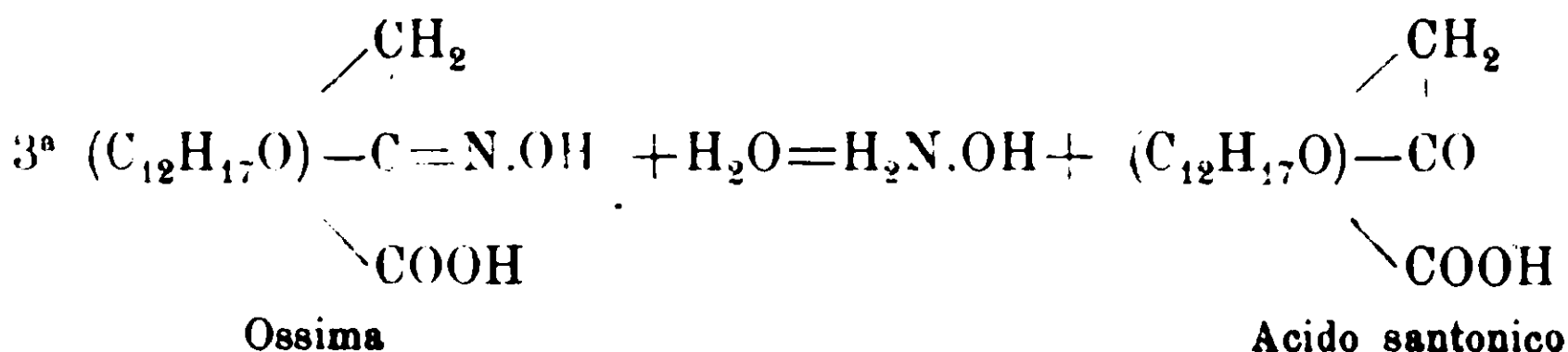
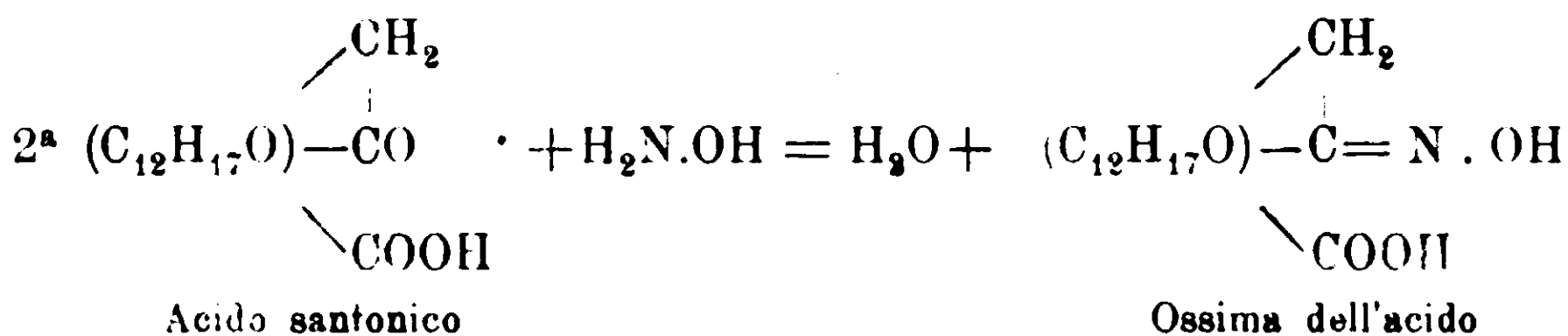
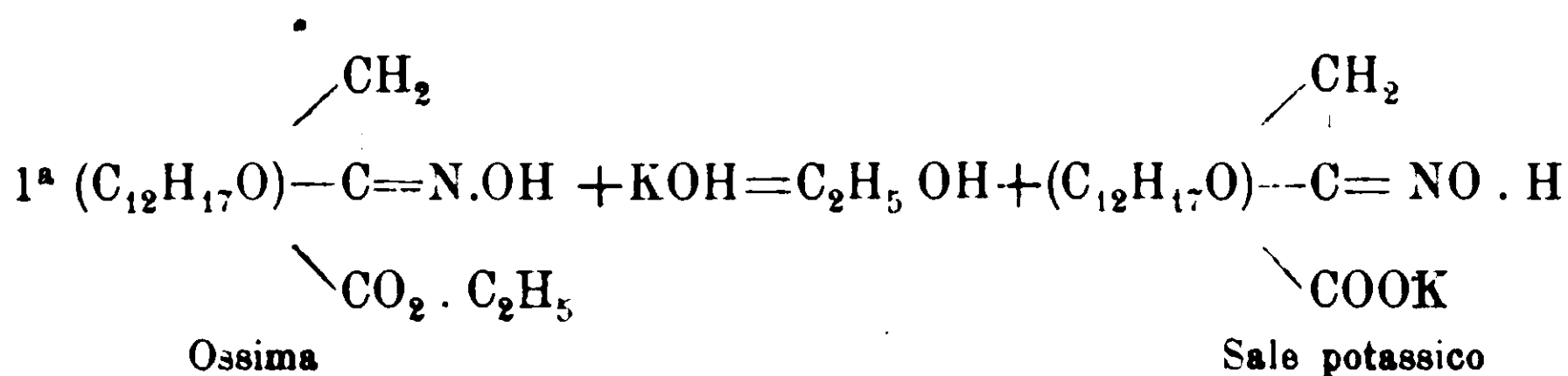
$$\begin{array}{llll} & \diagup CH_2 & & \diagup CH_2 \\ 1^a & (C_{12}H_{17}O)-C{=}N.OH & + KOH = C_2H_5\,OH + & (C_{12}H_{17}O)-C{=}NO.H \\ & \diagdown CO_2.C_2H_5 & & \diagdown COOK \end{array}$$

Ossima — Sale potassico

$$\begin{array}{llll} & \diagup CH_2 & & \diagup CH_2 \\ 2^a & (C_{12}H_{17}O)-CO & + H_2N.OH = H_2O + & (C_{12}H_{17}O)-C{=}N.OH \\ & \diagdown COOH & & \diagdown COOH \end{array}$$

Acido santonico — Ossima dell'acido

$$\begin{array}{llll} & \diagup CH_2 & & \diagup CH_2 \\ 3^a & (C_{12}H_{17}O)-C{=}N.OH & + H_2O = H_2N.OH + & (C_{12}H_{17}O)-CO \\ & \diagdown COOH & & \diagdown COOH \end{array}$$

Ossima — Acido santonico

Prodotto secondario

nella preparazione dell'ossima dell'etere santonico.

Nella preparazione dell'ossima dell'etere santonico, quando questa si precipita dalla soluzione alcoolica aggiungendo acqua alcalina per carbonato sodico, nel liquido alcalino rimane disciolta una sostanza che ottengo e purifico nel modo seguente:

Si distilla a pressione ridotta la maggior parte del liquido per eliminare completamente l'alcool, si agita quindi con etere per estrarne l'ossima del santonato etilico e, aggiungendo acido cloridrico, si precipita una sostanza bianca, solida, fioccosa.

Si filtra per cencio, si lava con acqua, si secca e si discioglie completamente in molto etere anidro, dal quale distillato si separa la sostanza bianchissima e fioccosa dal punto di fusione 181-182° che per trattamenti ripetuti dall'etere, si innalza sino a 185-186°. Disciolta invece nell'alcool comune a caldo, ne cristallizza facilmente per raffreddamento in lunghi aghi dal punto di fusione costante 189°,5.

All'analisi diede i seguenti risultati:

	separata dall'etere		cristallizzata dall'alcool
	I.	II.	III.
C —	63,62	63,27	64,05
H —	8,09	7,92	7,43
N —	5,14	—	5,43

I numeri della III si avvicinano al calcolato per la ossima dell'acido santonico, dalla quale però differisce per le proprietà fisiche e per il comportamento chimico.

Infatti questa è pochissimo solubile nell' etere, quasi insolubile nell' acqua, solubile discretamente nell' alcool a caldo, assai meno a freddo e benchè per azione dell' acido cloridrico sulla sua soluzione alcoolica acquisti la proprietà di ridurre il liquore del Trommer, pure non mi fu possibile riottenere da essa l'acido santonico.

Si scioglie nelle basi e forma il sale di bario più solubile di quello dell' ossima dell' acido, dal quale si riottiene con gli acidi diluiti inalterata.

Nella reazione si forma in piccola quantità, circa il 2 o 3 %, e ciò ne rese impossibile uno studio accurato, che io però non mancherei di riprendere, se per altre circostanze mi fosse dato di ottenerla.

Riduzione delle ossime.

Ammina dell' etere santonico.

La riduzione delle ossime precedentemente descritte, fu da me sperimentata in molti e svariatissimi modi che mi limiterò solamente ad accennare per dimostrare, in qualche modo, la straordinaria loro resistenza all' azione dell' idrogeno nascente. Riducendo l'ossima dell'acido, in soluzione alcalina con amalgama di sodio in quantità variabili, solo riscaldando a 100° ebbi un leggero sviluppo di ammoniaca, e ne ritrassi l' ossima dell' acido mescolata ad un po' di materia resinosa. Riducendo a temperature inferiori, l'ossima dell'acido rimane inalterata.

In soluzione alcoolica acetica con amalgama di sodio, l' ossima dell' acido trasformasi parzialmente nell' acido e non dà tracce di altro prodotto.

Riducendo la ossima dell' etere in soluzione alcoolica acida per acido solforico, con polvere di zinco, a temperature diverse e facendo variare l' acidità del liquido, ottenni sempre un miscuglio di ossima e di etere santonico, senza alcuna traccia di prodotto basico.

Riducendo invece in soluzione alcoolica acetica con amalgama di sodio, potei ottenere dalla ossima dell'etere santonico l'ammina corrispondente.

Il processo che son per descrivere ed al quale mi attengo scrupolosamente, dà il miglior risultato fra tutti gli altri in cui, facendo variare in ogni senso la temperatura, la concentrazione e l'acidità della soluzione, la quantità dell' ossima e la quantità ed il percentuale dell' amalgama, ottenni sempre una resa sconfortante.

Ed anche operando nel modo seguente, non ho mai ottenuto più del 10 o 12 % della ossima impiegata; resa, come si vede, abbastanza esigua, avendo riguardo alla grande quantità di amalgama di sodio che si consuma nella reazione.

Ad una soluzione di 15 gr. di ossima in un litro di alcool bollente, aggiungo due litri d'acqua calda e 100 cc. di acido acetico al 60 %.

Riscaldo a bagno di sabbia alla temperatura di 70° a 80° con apparecchio a ricadere, aggiungo altri 100 cc. di acido acetico, ed a più riprese 400 gr. di amalgama di sodio al 5 %; quindi altri 100 cc. d'acido acetico e 400 gr. di amalgama e così di seguito sino a raggiungere il peso di 5 chilogrammi di amalgama, avendo cura di consumare colle ultime porzioni di questa la maggior parte dell'acido acetico adoperato.

Filtro a caldo e distillo a bagno maria ed a pressione ridotta il liquido filtrato, che per l'azione dell'amalgama assume una corazione rosso-vinosa.

Porto a secchezza per eliminare completamente l'alcool e l'eccesso di acido acetico, e riprendo il residuo con acqua, che, disciogliendo l'acetato sodico e l'acetato dell'ammina, lascia in sospensione l'ossima dell'etere inalterata.

Rendo alcalina la soluzione, aggiungendo carbonato di sodio in polvere e tratto due o tre volte con etere per estrarre l'ammina e l'ossima.

Quindi agito due o tre volte la soluzione eterea con acido cloridrico diluitissimo che asporta l'ammina, e questa dalla soluzione cloridrica resa alcalina con carbonato sodico, dà luogo ad un precipitato bianco oleoso che diviene poco dopo solido cristallino.

Tratto con etere due o tre volte il liquido alcalino, distillo l'etere ed ottengo così l'ammina, la quale, cristallizzata una o due volte dall'etere, si presenta bianca, in belle tavole esagonali e dal punto di fusione costante 140-141°.

All'analisi ha dato i risultati che seguono:

Gr. 0,2762 di sostanza diedero gr. 0,7022 di CO_2 e gr. 0,2321 d'H_2O.

Gr. 0,3740 di sostanza diedero cc. 16,55 di azoto alla temperatura di 15° ed alla pressione di $752^{mm},2$.

Da cui per 100 si ha:

	calcolato	trovato
C_{19}	69,62	69,33
H_{27}	9,21	9,32
N	4,77	5,12
O_3	16,40	
	100,00	

È pochissimo solubile nell'acqua, alla quale comunica una forte reazione alcalina; è discretamente solubile nell'etere e nell'alcool. In soluzione alcoolica col riscaldamento si altera. Tenuta per qualche tempo a 100° ingiallisce. Fonde nettamente a 140-141°, quando si introduce nel bagno ad acido solforico verso i 130-135°.

È attiva alla luce polarizzata e, a differenza delle ossime che sono entrambe levogire, è destrogira.

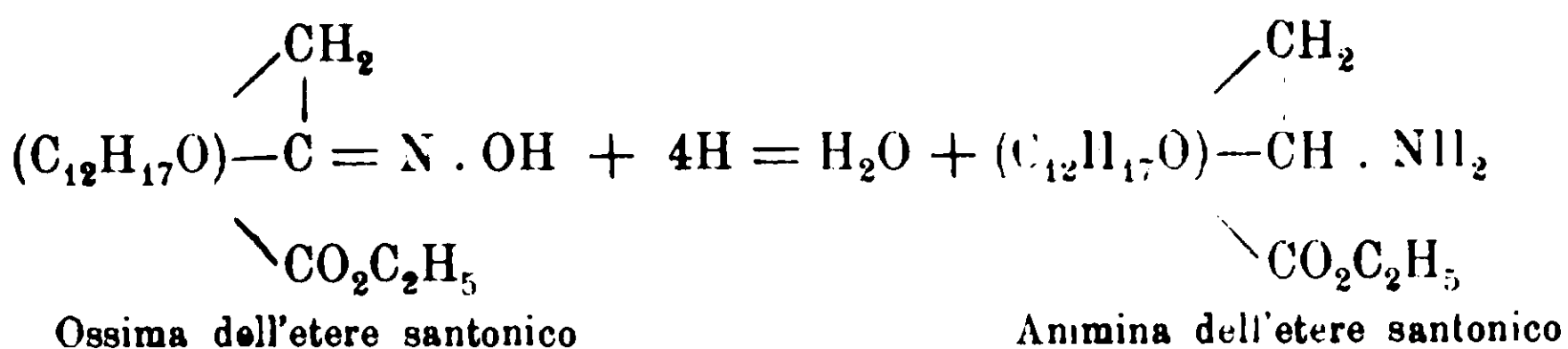
Gr. 0,5282 sciolti in 25 cc. di alcole assoluto, diedero nel suddetto apparecchio una deviazione a destra di 6°.10 alla temperatura di 18°; da cui

$$[\alpha]_D = + 131°,34 \quad .$$

Riscaldata in soluzione solforica a b. m. per 6 o 7 ore, si colora in ametista, ma aggiungendo carbonato sodico, precipita leggermente ingiallita. Estratta con etere e cristallizzata fonde a 138-140°, mentre dalle acque madri si emana un forte odore allilico che si riscontra sempre nelle soluzioni madri dell'ammina e probabilmente è dovuto ad un suo prodotto di decomposizione.

La produzione dell'ammina si può esprimere con la seguente equazione:

$$(C_{12}H_{17}O)-\overset{\diagup CH_2}{\underset{\diagdown CO_2C_2H_5}{\overset{|}{C}}} = N . OH + 4H = H_2O + (C_{12}H_{17}O)-\overset{\diagup CH_2}{\underset{\diagdown CO_2C_2H_5}{CH}} . NH_2$$

Ossima dell'etere santonico — Ammina dell'etere santonico

Azione dell' acido nitroso sull' ammina dell' etere santonico.

Acido iposantonico. — Per azione dell' acido nitroso sull'ammina dell' etere santonico si ha sviluppo di azoto e si ottiene un prodotto oleoso il quale, saponificato, conduce ad una sostanza contenente un atomo di ossigeno di meno dell' acido santonico che chiamerò acido *iposantonico*

$C_{15}H_{20}O_4$	$C_{15}H_{20}O_3$
Acido santonico	Acido iposantonico

Disciolgo l' ammina nell' acido acetico diluitissimo, ed aggiungo

a goccia a goccia una soluzione titolata di nitrito sodico, in quantità lievemente superiore alla calcolata.

La reazione avviene alla temperatura ordinaria, il liquido si intorbida alle prime goccie di nitrito, e si separa un olio limpido ed incoloro, che si raccoglie al fondo del recipiente.

Dopo un tempo variabile colla temperatura dell'ambiente e che oscilla tra 24 a 48 ore, cessa lo sviluppo di azoto, la soluzione ritorna perfettamente limpida e tutto l'olio si separa dal liquido.

Rendo alcalina la soluzione con carbonato di sodio, estraggo l'olio agitando con etere, distillo questo e purifico l'olio rimanente distillando in corrente di vapore d'acqua.

Ottenuto in tal modo è perfettamente limpido, incoloro, pochissimo solubile nell'acqua e nella soluzione acquosa dei carbonati e degli idrati alcalini.

Si discioglie facilmente nella potassa e nella barite alcoolica e dopo 4 o 5 ore di riscaldamento a bagno maria a ricadere si saponifica completamente trasformandosi nell'acido iposantonico.

Per ottenere il quale, disciolgo l'olio nell' alcool, aggiungo una soluzione di barite e riscaldo a b. m. a ricadere per 4 o 5 ore. Quindi distillo nel vuoto la maggior parte del liquido, riprendo con acqua, elimino l' eccesso di barite con acido carbonico, filtro per separare il carbonato di bario e tratto la soluzione con etere per eliminare le tracce di olio inalterato.

Dalla soluzione, aggiungendo acido cloridrico diluito, si ha un precipitato bianco fioccoso che raccolgo su filtro, lavo ripetutamente con acqua e secco tra carta.

Lo disciolgo nell' etere anidro, decoloro con carbone animale e distillando l'etere, resta un residuo vischioso il quale dopo qualche tempo cristallizza.

Dopo una o due cristallizzazioni dall' etere, ottengo l'acido iposantonico puro in cristallini microscopici aghiformi dal punto di fusione 135-136°.

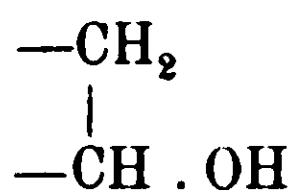
All'analisi diede i seguenti numeri:

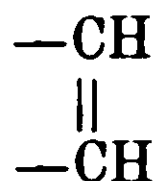
Gr. 0,2809 di sostanza diedero gr. 0,7451 di CO_2 e gr. 0,2096 di H_2O.

Da cui:

	calcolato	trovato
C_{15}	72,58	72,34
H_{20}	8,06	8,29
O_3	19,36	
	100,00	

Questo risultato e le analogie colla santoninammina [1] e colle tetraidronaftilammine alicicliche di Bamberger, autorizzano a ritenere, che per azione dell' acido nitroso si formi dapprima l' aggruppamento

$$\begin{array}{l} -CH_2 \\ \;\;| \\ -CH\,.\,OH \end{array}$$

e da questo, per eliminazione degli elementi di una molecola di acqua, si passi all' altro

$$\begin{array}{l} -CH \\ \;\;\| \\ -CH \end{array}$$

Di modo che il prodotto finale della reazione sarebbe l'etere iposantonico, il quale colla potassa o barite alcooiica darebbe l'acido corrispondente, cioè :

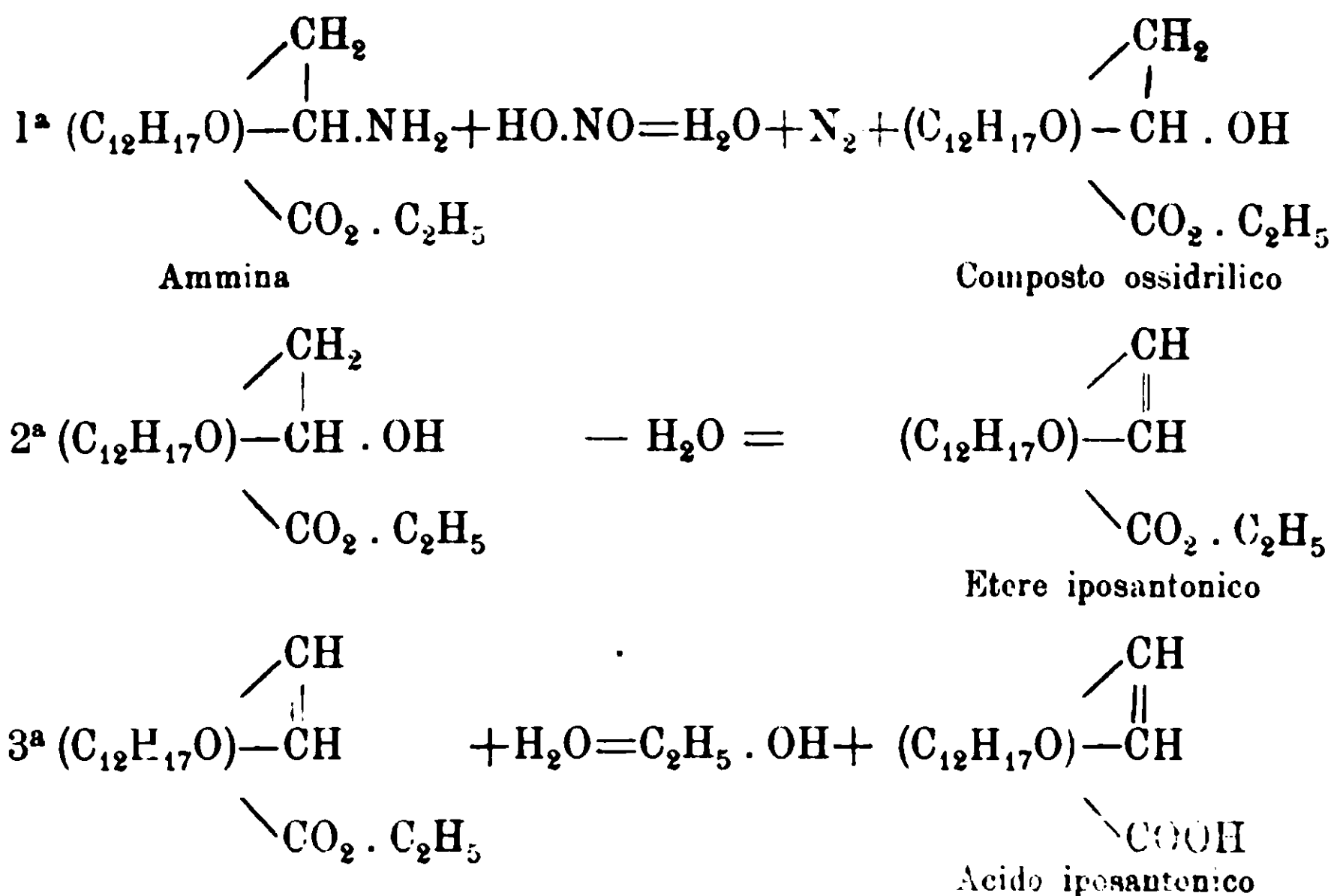
$$1^a\; (C_{12}H_{17}O)\!\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH.NH_2 \\ CO_2\,.\,C_2H_5 \end{array}\right. + HO.NO = H_2O + N_2 + (C_{12}H_{17}O)\!\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ CO_2\,.\,C_2H_5 \end{array}\right.$$

Ammina — Composto ossidrilico

$$2^a\; (C_{12}H_{17}O)\!\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH\,.\,OH \\ CO_2\,.\,C_2H_5 \end{array}\right. - H_2O = (C_{12}H_{17}O)\!\left\langle\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \\ CO_2\,.\,C_2H_5 \end{array}\right.$$

Etere iposantonico

$$3^a\; (C_{12}H_{17}O)\!\left\langle\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \\ CO_2\,.\,C_2H_5 \end{array}\right. + H_2O = C_2H_5\,.\,OH + (C_{12}H_{17}O)\!\left\langle\begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \\ COOH \end{array}\right.$$

Acido iposantonico

[1] P. Gucci e G. Grassi Cristaldi. Atti dell'Accademia dei Lincei, vol. VII, pag. 35, anno 1891 e Gazz. chim., vol. XXII, parte I, pag. 1, 1892.

Idrazone dell' etere santonico.

L' etere santonico, come dal suo comportamento colla idrossilammina si poteva facilmente prevedere, si combina colla fenilidrazina, e dà il corrispondente idrazone.

Si disciolgono 10 gr. di etere santonico in circa 300 cc. d'alcool comune, si aggiunge il doppio della quantità calcolata di fenilidrazina e si riscalda a bagnomaria a ricadere per due o tre ore circa. Poi si distilla sino a ridurre a 100 cc. la soluzione da cui per raffreddamento cristallizza l'idrazone.

Si filtra alla pompa, si lava con acqua, si ridiscioglie nell'alcool dal quale si ottiene cristallizzato in tavole giallo-chiare dal punto di fusione 115-116°.

Analizzato diede i seguenti dati :

Gr. 0,3060 di idrazone diedero gr. 0,8052 di CO_2 e gr. 0,2170 di H_2O.

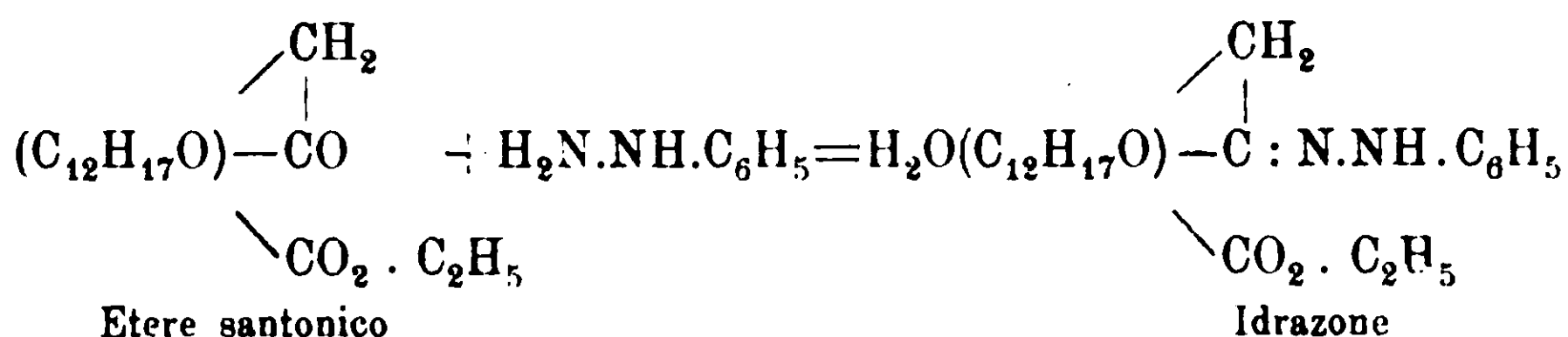
Gr. 0,3188 di idrazone diedero cm^3 20 di azoto alla temperatura di 8°,8 ed alla pressione di 757 mm.

Da cui :

	calcolato	trovato
C_{23}	72,25	71,76
H_{30}	7,85	7,88
N_2	7,33	7,57
O_3	12,57	
	100,00	

L'idrazone dell' etere santonico è una sostanza leggermente colorata in giallo, discretamente solubile nell' etere e nell' alcool a freddo, più a caldo; pochissimo solubile nell' acqua fredda, si decompone coll' acqua bollente; si altera facilmente alla luce acquistando una colorazione rosso-bruna. In soluzione alcoolica con acido cloridrico si colorisce in nero, e con acido acetico dà etere san-

tonico. La sua formazione viene rappresentata dall' equazione seguente :

$$\underset{\text{Etere santonico}}{(C_{12}H_{17}O)-CO\begin{cases}CH_2\\ CO_2 . C_2H_5\end{cases}} + H_2N.NH.C_6H_5 = H_2O \underset{\text{Idrazone}}{(C_{12}H_{17}O)-C\begin{cases}CH_2\\ CO_2 . C_2H_5\end{cases} : N.NH.C_6H_5}$$

Ridussi con amalgama di sodio l'idrazone e l'ossima, nelle identiche condizioni, per vedere quale desse risultato migliore. Mentre dalla ossima potei ricavare una certa quantità di ammina, ne ottenni solamente tracce dall'idrazone, ed inquinata da molta materia resinosa.

Lo scarso rendimento dell'ammina mi costrinse ad abbandonare l' idea di pervenire alla costituzione dell' acido santonico , per la via dell'acido iposantonico il quale, analogamente agli acidi iposantoninici (1), non contenendo l'ossigeno chetonico, forse si sarebbe prestato meglio dell'acido santonico per lo studio della sua costituzione.

Per azione dell'jodio sull'acido santonico sciolto nell' acido acetico glaciale, esperimentando a concentrazioni diverse, non si forma acido jodidrico, e si ottiene l' acido santonico inalterato inquinato da piccola quantità di materia resinosa.

Distillando a secco con barite o con potassa l' acido santonico, si ha un grande sviluppo di gas e un olio denso verdastro che all'odore rammenta il mentolo.

Colla distillazione frazionata non si potè ottenere un punto di ebollizione costante, e non credetti perciò opportuno intraprenderne lo studio.

Il parasantonato etilico in soluzione alcoolica, non reagisce col cloridrato di idrossilammina , sia liberando questa con carbonato di calcio precipitato , sia con bicarbonato sodico e si riottiene sempre inalterato.

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Atti Acc. Linc., vol. VII, p. 35, anno 1891 e Gazz. chim. vol. XXII, parte I, p. 1, 1892.

Ossidazione dell' acido santonico.

Ossido l'acido santonico in soluzione alcalina con permanganato potassico, alla temperatura ordinaria e nelle condizioni seguenti, che per ora mi sembrano le più opportune.

Disciolgo 5 gr. di acido santonico ben polverizzato in 250 cc. di acqua alcalina per 20 gr. di carbonato sodico ed aggiungo a poco a poco 400 cc. di permanganato al 5 $^0/_0$.

Riscaldo alla fine per 10 o 15 minuti a bagnomaria e, se la colorazione violetta persiste, aggiungo un poco di acido solforoso. Filtro a caldo il biossido di manganese, saturo con una corrente di acido carbonico la soluzione leggermente giallognola che riduco a piccolo volume distillando nel vuoto.

Con acido solforico non dà alcun precipitato, ma estraendo la soluzione acida ripetutamente con molto etere, ottengo un residuo vischioso dal quale, con due o tre cristallizzazioni da un miscuglio di etere e cloroformio, si separa una bella sostanza bianca, solida e cristallina dal punto di fusione 176^0. È insolubile nel cloroformio, discretamente solubile nell' etere e noll' alcool dai quali cristallizza a stento, solubilissima nell'acqua e per evaporazione lenta dello sue soluzioni si separa in forma di piccoli prismi raggruppati a ciuffi. Ha reazione acida fortissima e si scioglie nei carbonati alcalini con sviluppo di anidride carbonica.

Per liberarla dall' acido ossalico, che si forma nella ossidazione e che potei separare ed identificare, lo disciolgo nell'acqua, aggiungo latte di calce sino a debole reazione alcalina, saturo con anidride carbonica, filtro e riscaldo il liquido a bagnomaria.

Per riscaldamento, dalla soluzione limpida si separa il sale di calcio bianchissimo, fioccoso, che si ridiscioglie completamente a freddo presentando una proprietà comune a molti acidi policarbossilici della serie grassa aventi i sali dei metalli alcalino-terrosi più solubili a freddo che a caldo.

Concentro alquanto la soluzione, filtro a caldo il sale di calcio, lavo con acqua bollente e decompongo il sale, sospeso in poca acqua, con acido cloridrico. Agitando la soluzione acida con etere, riprendo l'acido il quale, cristallizzato dall'etere e poi dall' acqua, fonde a 176^0.

Con esso preparo il *sale di bario* e lo fraziono per vedere se ne ottengo sempre la stessa sostanza.

Disciolgo l'acido in acqua, aggiungo acqua di barite sino a reazione alcalina e ne precipito l'eccesso con acido carbonico; filtro, riscaldo la soluzione e raccolgo la prima frazione del sale di bario, che si separa per riscaldamento in piccoli cristallini bianchi.

Concentrando il liquido si depone la seconda frazione, che filtro e lavo con acqua bollente; le acque madri costituiscono la terza.

Riprendendo l'acido col solito modo, l'ottengo da tutte le frazioni con gli stessi caratteri.

Preparo il *sale di argento* colla seconda frazione del sale di bario, facendo digerire questo da 12 a 24 ore nell'acqua fredda agitando continuamente e polverizzandone i cristalli al fine di facilitarne la soluzione. Filtro ed aggiungo ad essa qualche goccia di nitrato di argento diluito che determina un leggero intorbidamento; filtro di nuovo, e dal liquido limpido precipito il sale bianchissimo e fioccoso, con un eccesso di nitrato di argento. Lo raccolgo sul filtro, lo spremo alla pompa, lavo con molta acqua fredda, in cui è pochissimo solubile, e lo secco nel vuoto poi a 100°, alla quale temperatura ingiallisce leggermente.

Le analisi dell'acido libero e del sale di argento hanno dato i risultati seguenti:

Analisi dell' acido.

I. gr. 0,2637 di sostanza diedero gr. 0,4971 di CO_2 e gr. 0,1495 di H_2O.

II. gr. 0,2970 di sostanza diedero gr. 0,5594 di CO_2 e gr. 0,1612 di H_2O.

III. gr. 0,2589 di sostanza diedero gr. 0,4902 di CO_2 e gr. 0,1379 di H_2O.

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
C_{13}	51,65	51,41	51,36	51,63
H_{18}	5,96	6,29	6,03	5,91
O_8	42,39			
	100,00			

I numeri sotto I furono ottenuti dalla sostanza cristallizzata semplicemente dapprima coll' etere e cloroformio, e poscia dall'acqua.

Quelli sotto II dalle decomposizioni successive dei sali di calcio e di bario.

Quelli sotto III dalla decomposizione del sale di bario.

Analisi del sale di argento:

1° gr. 0,2659 di sale di argento colla calcinazione diedero gr. 0.1564 di argento.

2° gr. 0,2498 diedero gr. 0,1477 di argento.

I. gr. 0,3419 di sostanza diedero gr. 0,2651 di CO_2 e gr. 0,0702 di H_2O.

II. gr. 0,3578 di sostanza diedero gr. 0,2841 di CO_2 e gr. 0,0672 di H_2O.

Da cui:

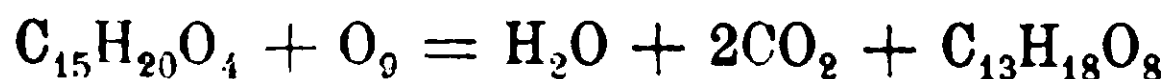
	calcolato	trovato	
		I.	*II.*
C_{13}	21,37	21,14	21,65
H_{14}	1,92	2,28	2,08
Ag_4	59,17	58,82	59,12
O_8	18,54		
	100,00		

I numeri sotto *1* vengono dal sale d'argento preparato col sale di bario dell'acido di cui feci l'analisi I di carbonio e idrogeno.

Quelli sotto *II* corrispondono all'acido dell'analisi II.

Questi risultati autorizzano a credere, che nell' ossidazione dell'acido santonico si eliminano due atomi di carbonio e due atomi di idrogeno, e che il resto sommando quattro atomi di ossigeno dà luogo ad un acido tetrabasico.

Seguendo la seguente equazione:

$$C_{15}H_{20}O_4 + O_9 = H_2O + 2CO_2 + C_{13}H_{18}O_8$$

Quest'acido è otticamente attivo e devia a destra il piano della luce polarizzata.

Gr. 0,7083 di acido sciolti in 25 cm^3 di acqua diedero alla temperatura di 24^0 una deviazione a destra di $1^0,78$, da cui:

$$[\alpha]_D = + 28,56 .$$

Monoanidride $C_{13}H_{16}O_7$.

Il prodotto di ossidazione perde col riscaldamento una molecola di acqua e si trasforma in una sostanza fusibile a $192-193^0$ che chiamerò *monoanidride.*

La eliminazione dell'acqua avviene alla temperatura di fusione, d'ordinario a 176^0, ma questa non si mantiene costante ed oscilla entro certi limiti che dipendono sovratutto dalla rapidità del riscaldamento.

Si ottiene facilmente e purissima operando come segue:

In un piccolo palloncino fondo tre grammi di acido $C_{13}H_{18}O_8$ innalzando la temperatura sino a $180-181^0$ per affrettare la fusione ed evitare l'azione troppo prolungata del calore.

Durante la fusione si svolgono bollicine di vapor d' acqua, che si condensa nel collo del palloncino e presenta reazione acida. La perdita di peso per l'acqua eliminata corrisponde approssimativamente ad una molecola.

Il residuo leggermente giallo lo riprendo con etere anidro, in cui è discretamente solubile e dal quale cristallizza in prismetti bianchi lucenti dal punto di fusione $192-193^0$.

Analizzando due campioni, ottenuti da preparazioni diverse, ho avuto i seguenti risultati:

I. gr. 0,2675 di sostanza diedero gr. 0,5358 di CO_2 e gr. 0,1392 di H_2O,

II. gr. 0,2703 di sostanza diedero gr. 0,5431 di CO_2 e gr. 0,1426 di H_2O.

Da cui:

	calcolato	trovato I.	trovato II.
C_{13}	54,92	54,62	54,79
H_{16}	5,63	5,74	5,82
O_7	39,45		
	100,00		

La soluzione della sostanza in alcool assoluto ha reazione debolmente acida.

Bianidride $C_{13}H_{14}O_6$ punto di fusione 151-152°.

Il prodotto di ossidazione, con anidride acetica, conduce ad una sostanza contenente due molecole di acqua in meno, fusibile a 151-152° e che per ora indico come bianidride.

Le condizioni dell'esperienza, alle quali sono costretto ad attenermi per non cadere in altro prodotto, di cui parlerò in seguito, sono le seguenti:

Disciolgo 4 grammi del prodotto di ossidazione in 20 cc. di anidride acetica, riscaldo per 4 ore a bagnomaria, poi distillo a pressione ridotta la maggior parte dell'anidride.

Dal residuo leggermente colorato in giallo, aggiungendo 8 o 10 volumi di etere anidro, si separa una sostanza cristallina, che raccolta su filtro, lavata con molto etere anidro e seccata a 100°, fonde a 151-152°.

Disciolta nuovamente nell'anidride acetica e precipitata con etere anidro, mantiene costante il suo punto di fusione.

Seccata a 100° e poi nel vuoto sulla potassa ed analizzata, da i seguenti risultati:

Gr. 0,2848 di sostanza hanno dato gr. 0,6107 di CO_2 e gr. 0,1390 di H_2O.

Da cui:

	calcolato	trovato
C_{13}	58,64	58,47
H_{14}	5,26	5,42
O_6	36,10	
	100,00	

La stessa bianidride si ottiene dalla monoanidride trattata con anidride acetica nelle condizioni sopra descritte; si è identificata col punto di fusione, coi caratteri fisici e coll'analisi.

Gr. 0,2715 di sostanza diedero gr. 0,5823 di CO_2 e gr. 0,1291 di H_2O.

Da cui :

	calcolato	trovato
C_{13}	58,64	58,49
H_{14}	5,26	5,28
O_6	36,10	
	100,00	

La bianidride è una sostanza bianchissima, solubile nell'anidride acetica, quasi insolubile nell' etere, e cristallizza dal miscuglio di questi due solventi in varie forme a seconda delle proporzioni rispettive.

Ora si presenta in piccole lamine, ora in aghi che si riuniscono in ciuffi ; ma presenta in ogni forma lo stesso punto di fusione 151-152^0.

Soluzione acquosa

della monoanidride 190-93^0 e bianidride 151-152^0.

Le due suddette anidridi si sciolgono a stento in acqua a caldo comunicandole una forte reazione acida. Evaporando la soluzione, sia a bagnomaria , sia nel vuoto , si ottiene un residuo vischioso che non cristallizza, a differenza del prodotto di ossidazione il quale cristallizza facilmente : nè cristallizza ripreso con etere dalla soluzione acquosa , e nel miscuglio di etere e cloroformio sembra più solubile a freddo che a caldo; difatti scaldando la sua soluzione, in questo miscuglio si determina un intorbidamento che sparisce col raffreddamento.

Per ottenere l' acido corrispondente alla mono- e bianidride, debbo concentrare la loro soluzione acquosa a bagnomaria ed il residuo vischioso seccarlo nel vuoto sull'acido solforico in cui perde lentamente l'acqua e dà l'acido puro; oppure scaldarlo a 100^0 alla stufa per due o tre ore e si ha come residuo solido cristallino.

Determinato sino a peso costante a 100^0, l'aumento di peso per la monoanidride , corrisponde ad una molecola di acqua e per la bianidride a due molecole.

L' acido suddetto scaldato alla temperatura di 135-145^0 perde lentamente un peso corrispondente ad una molecola di acqua, e si trasforma senza fondere nella monoanidride 192-193^0.

Talchè può ritenersi come isomero del prodotto di ossidazione, il quale perde una molecola di acqua solo alla temperatura di fusione cioè a circa 176^0; del resto, questi due acidi si rassomigliano nei loro sali di calcio e di bario aventi la comune proprietà di essere più solubili a freddo che a caldo.

Inoltre anche il secondo acido è otticamente attivo e il suo potere rotatorio specifico è uguale a quello del prodotto di ossidazione.

Infatti gr. 0,7074 di monoanidride corrispondente a gr. 0,7522 di acido, sciolti in 25 cm^3 di acqua, diedero col suddetto apparecchio di Laurent una deviazione a destra di 1^0,93, quindi:

$$[\alpha]_D = + 29,16 \ ,$$

mentre per il prodotto di ossidazione si ebbe:

$$[\alpha]_D = + 28,56 \ .$$

Bianidride 134-135^0.

Allorchè si discioglie a dolce calore il prodotto di ossidazione nell' anidride acetica e si aggiunge immediatamente dell' etere anidro, cristallizza incolora in aghi lunghi e sottili una seconda bianidride che differisce da quella precedentemente descritta ed ottenuta per l'azione prolungata del calore sulla sua soluzione in anidride acetica.

Questa nuova bianidride fonde a 134-135^0 (l' altra fonde a 151-152^0) e si trasforma, scaldata alla temperatura di fusione e senza alterarsi, nella prima bianidride (151-152^0); mentre dalla sua soluzione acquosa evaporando su bagno maria o nel vuoto sull'acido solforico facilmente cristallizza l' acido 176^0, insieme con piccola quantità del suo isomero.

Che questa sostanza sia una bianidride lo provano i due seguenti fatti:

1° La traformazione senza perdita di peso e senza alterazione nella bianidride 151-152^0.

2° L'aumento di peso corrispondente a due molecole di acqua nella trasformazione nell'acido.

Si può perciò conchiudere che per azione dell'anidride acetica a freddo si forma una bianidride corrispondente all'acido 176°, e che in seguito questa per azione del calore, sia da sola, sia in seno all'anidride acetica, si trasforma nella bianidride corrispondente al suo isomero.

Riassumendo, si hanno 5 sostanze diverse:

Due acidi isomeri.	$C_{13}H_{18}O_6$
Una monoanidride	$C_{13}H_{16}O_7$
Due bianidridi	$C_{13}H_{14}O_8$

I due acidi isomeri hanno caratteri somigliantissimi, tanto che si potrebbero facilmente confondere, se non fosse per la diversa attitudine a cristallizzare dall'acqua, per il comportamento diverso col miscuglio di etere e cloroformio e per il fatto che uno, il prodotto diretto di ossidazione, passa alla monoanidride eliminando acqua al punto di fusione cioè a 175-176°, mentre l'altro elimina l'acqua più facilmente e senza fondere, verso 135-145°.

La monoanidride che si ottiene da entrambi gli acidi, assumendo gli elementi di una molecola di acqua, dà solamente uno dei due acidi, quello cioè che perde l'acqua senza fondere.

Delle due bianidridi, quella fusibile a 134-135° corrisponde all'acido 176° e si ottiene solamente da questo per azione dell'anidride acetica a dolce calore; l'altra corrisponde all'acido isomero e si ottiene: 1° da questo e dalla monoanidride per azione dell'anidride acetica; 2° dall'acido 176° per azione prolungata dell'anidride acetica e del calore; 3° infine per azione del calore sulla prima bianidride. Le trasformazioni reciproche delle mie sostanze trovano riscontro nelle trasformazioni reciproche degli acidi *Anti-* e *Para*-alchil-succinici di Bischoff [1].

Studii ulteriori spero mi metteranno in grado di potere stabilire meglio le correlazioni tra gli acidi e le diverse anidridi, e di accumulare fatti che apporteranno luce sulla loro costituzione e su quella dell'acido santonico.

Roma. Istituto chimico. Agosto 1891.

[1] Ber. XXII, pag. 389 (Acidi dimetil e dietil-succinici).

Ricerche nel gruppo della canfora.
I. Azione dell'ipobromito potassico sulla amide dell'acido canfolico;

nota di G. ERRERA.

(*Giunta il 14 febbrajo 1892*).

La maggior parte delle numerosissime esperienze sinora eseguite per chiarire la costituzione della canfora e dei suoi derivati immediati, consistono sopratutto nel prepararne prodotti di sostituzione che contengono un numero di atomi di carbonio uguale, o maggiore, di quello contenuto nei corpi dai quali provengono.

Più di rado si souo ottenute sostanze a minor numero di atomi di carbonio e tra queste, alcuni acidi, come il canforonico $C_9H_{14}O_6$, il lauronolico $C_9H_{14}O_2$ etc. sono di struttura incerta, come quella della canfora, mentre gli idrocarburi e parecchi acidi grassi (butirrico, valerico, pimelico etc.) non furono preparati con reazioni tali che permettano di stabilire quale sia la parentela che li lega alla sostanza madre, e che escludano la possibilità di trasposizioni e di profonde alterazioni molecolari.

Di fronte a questa lacuna, cercai se fosse possibile eliminare per via di reazioni regolari uno, o più atomi di carbonio dai corpi del gruppo della canfora, e giungere così a composti più semplici dei quali fosse più facile determinare la struttura; ed il metodo che mi si presentò naturale alla mente per raggiungere lo scopo è quello ideato da Hofmann (1) per passare da un acido monobasico ad n atomi di carbonio a quello ad $n - 1$, vale a dire la azione del bromo in soluzione alcalina sulla amide corrispondente. Ho limitato per ora le mie ricerche all'acido canfolico, ma conto in seguito di estenderle a qualche altro acido appartenente al medesimo gruppo, come il canfolenico ed il canforico.

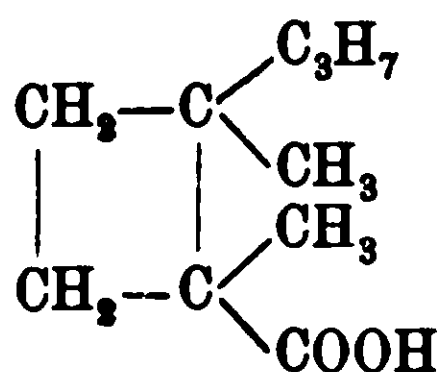
Dall'esame delle formule di struttura oggi più comunemente accettate per la canfora e per l'acido canfolico, emerge facilmente come il passaggio dall'acido canfolico C_9H_{17}. COOH ad un com-

(1) Ber. d. deut. chem. Gesell. XIV, 2725; XV, 407. 752. 762; XVI, 558; XVII, 1406. 1920; XVIII, 2734.

posto a oove atomi di carbonio contenente al posto del carbossile, l' ossidrile, od il gruppo amidico, possa gettare molta luce sulla struttura dell' acido stesso. Infatti le formule attualmente più discusse per l'acido canfolico sono le due :

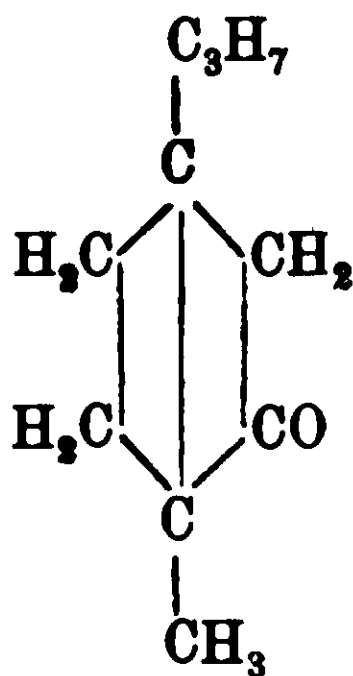
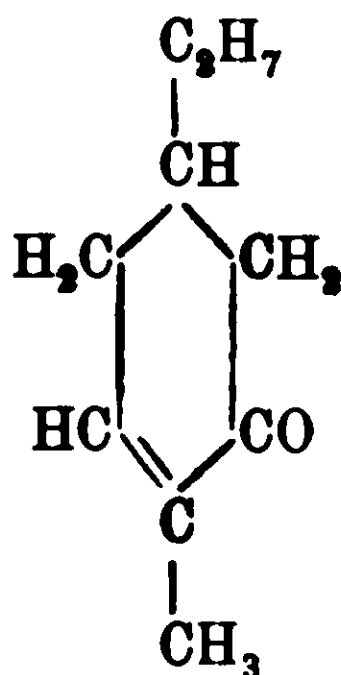
```
          C3H7
 CH2—C<
 |    |   CH3
 |    |   CH3
 CH2—C<
          COOH
```

e

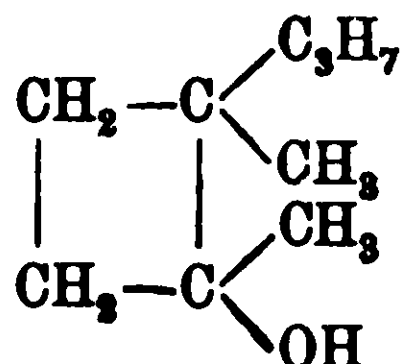
$$CH_3 \,.\, CH(C_3H_7) \,.\, CH_2 \,.\, CH : C(CH_3) \,.\, COOH$$

provenienti rispettivamente dalla formula di struttura della canfora, secondo Bredt

```
        C3H7
         |
         C
       / | \
   H2C   |   CH2
    |    |    |
   H2C   |   CO
       \ | /
         C
         |
        CH3
```

e secondo Kekulé

```
        C3H7
         |
         CH
       /    \
   H2C        CH2
    |          |
   HC          CO
      \\     /
         C
         |
        CH3
```

Ora la sostituzione del carbossile col gruppo amidico, e quindi

coli' ossidrile, dovrebbe nel primo caso dare origine ad un alcool terziario

$$\begin{array}{lll} & & C_3H_7 \\ CH_2 - & C & \\ | & | & CH_3 \\ | & | & CH_3 \\ CH_2 - & C & \\ & & OH \end{array}$$

nel secondo ad un alcool della forma

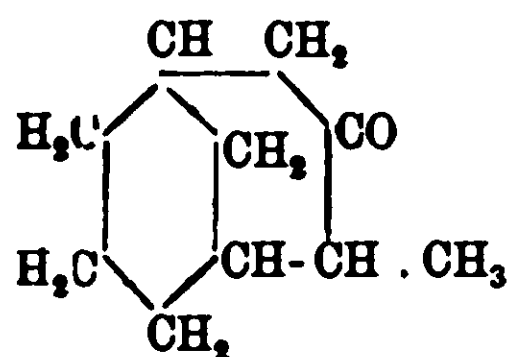
$$CH_3 \,.\, CH(C_3H_7) \,.\, CH_2 \,.\, CH : C(CH_3)OH$$

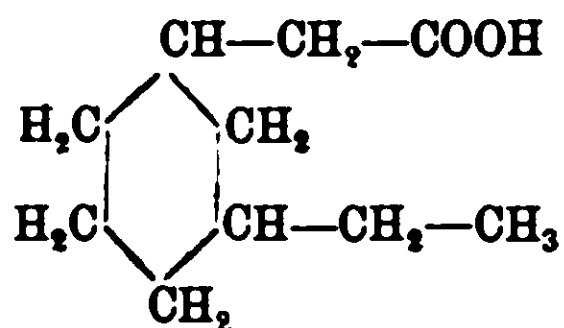
che, per analogia a quanto avviene in casi simili, si dovrebbe trasformare nell'isomero chetone

$$CH_3 \,.\, CH(C_3H_7) \,.\, CH_2 \,.\, OH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3$$

Ad ogni modo, nè nell' un caso, nè nell' altro, dovrebbe esser possibile il passaggio dalla amina al cianuro ed all' acido corrispondente, perchè, affinchè ciò possa accadere, è necessario il gruppo $CONH_2$ sia legato ad un CH_2. Se ciò avvenisse, bisognerebbe ammettere per l' acido canfolico una formula del tutto diversa che contenesse l' aggruppamento $—CH_2 \,.\, COOH$, e quindi, o rigettare le formule della canfora di Kekulé e di Bredt, od ammettere che l' acido canfolico ne derivi in modo diverso da quello che comunemente si ritiene (1).

(1) In una memoria inserita nell'ultimo fascicolo di questa Gazzetta Chimica 1891, vol. II, pag. 553), Oddo attribuisce alla canfora la formula:

$$\begin{array}{lllll} & CH & — & CH_2 & \\ H_2C & & CH_2 & & CO \\ H_2C & & CH - & CH \,.\, CH_3 & \\ & CH_2 & & & \end{array}$$

e all'acido canfolico che ne proviene per idratazione la

$$\begin{array}{lll} & CH—CH_2—COOH & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH—CH_2—CH_3 \\ & CH_2 & \end{array}$$

In questa ipotesi si potrebbe prevedere come possibile la preparazione del-

Le esperienze da me istituite sull'acido canfolico non sono ancora condotte a termine, ma la recente comparsa di parecchie memorie sul gruppo della canfora mi spinge a riferire i risultati ottenuti finora, che giudico non affatto privi di interesse e che formano un tutto abbastanza completo. Come si vedrà la reazione di Hofmann applicata all'acido canfolico assume un carattere diverso da quello che si nota negli altri casi, tanto che fui costretto ad introdurre nel metodo parecchie modificazioni per poter giungere allo scopo prefissomi.

Acido canfolico.

$$C_9H_{17} . COOH$$

Per preparare l' acido canfolico ricorsi al metodo di Montgolfier [1], modificato come segue.

In un cilindro di lamiera di ferro, della capacità di un litro circa e connesso a refrigerante ascendente, si introducono 500 grammi di canfora disciolti in 250 gr. di benzina. Si porta il liquido alla ebollizione direttamente con una fiamma, o meglio mediante un bagno ad olio, e si introducono a poco a poco gr. 38 di sodio. Da principio i pezzi del metallo si possono aggiungere della grossezza d'un pisello, poichè si disciolgono rapidamente con reazione assai energica; alla fine la sodiocanfora che si separa fa rapprendere il contenuto del cilindro in una massa semisolida, ed allora il sodio va introdotto a fette sottili per aumentare la superficie di contatto col liquido. Senza aspettare che tutto il metallo si sia disciolto si capovolge il refrigerante, si porta la temperatura del bagno verso i 180° per scacciare tutta la benzina (possibilmente si facilita la eliminazione completa della benzina operando nel vuoto), quindi si introduce il cilindro di ferro, al quale fu tolto

l'acido omologo inferiore del canfolico, che le formule prima discusse non ammettono. Non comprendo però in qual modo la formula di Oddo, la quale interpreta assai ingegnosamente molte delle reazioni della canfora, ma che fu ideata allorquando si ammetteva nel cimene il propile, renda ragione del formarsi di questo idrocarburo, ora che fu dimostrato in esso la presenza dell'isopropile.

(1) Annales de Chim. et de Phys. [5], XIV, 99.

il coperchio, in un autoclave munito di termometro, e si riscalda a fuoco dirotto per 24 ore alla temperatura di 280° circa.

La massa bruna vischiosa che così si ottiene si tratta con acqua calda, si agita tutto ripetutamente con etere per esportare l'eccesso di canfora e le resine formatesi nella reazione, quindi il liquido acquoso contenente il sale sodico dell' acido canfolico si introduce in un ampio pallone, si acidifica con acido cloridrico e si distilla in una corrente di vapore. Passa l' acido canfolico quasi incoloro che si consolida già nella canna del refrigerante, mentre, finita la distillazione, rimane nel pallone una resina bruna che si getta. L'acido canfolico distillato si raccoglie su filtro; asciugato che sia, lo si spreme ripetutamente tra carta per liberarlo da un po' d' olio che lo imbeve, lo si purifica quindi per distillazione; bolle tutto alla temperatura di 260°.

Le carte imbevute dell' olio che inquinava l' acido canfolico si trattano con etere in un apparecchio a spostamento. Allontanato il solvente, rimane un liquido denso, vischioso, a odore di acido butirrico, dal quale si può estrarre una nuova quantità di acido canfolico nel modo seguente. Vi si aggiunge alcool metilico e quindi si fa passare una corrente d'acido cloridrico fino a saturazione; si scaccia poi l'eccesso d'alcool e si agita con soluzione di carbonato sodico che discioglie l'acido canfolico il quale, secondo la osservazione di Kachler [1], nelle condizioni sopra esposte non si eterifica, Basta precipitare con acido cloridrico per ottenere l'acido canfolico quasi puro, che si distilla.

Il liquido ad odore gradevole di frutta che rimane indisciolto nel carbonato sodico bolle da 180-250°, senza che il termometro accenni ad arrestarsi in alcun punto; esso è probabilmente costituito da un miscuglio di eteri, che non ho ulteriormente esaminato, formandosi esso in piccola quantità.

Anche dall' acqua, che nella distillazione in corrente di vapore servì a trasportare l' acido canfolico, si può estrarne una piccola quantità, concentrandola fino a piccolo volume, previa neutralizzazione con soda, aggiungendo acido cloridrico, e quindi eterificando nel modo anzidetto il liquido oleoso precipitatosi. Rimane anche questa volta un miscuglio di eteri metilici che bolle da

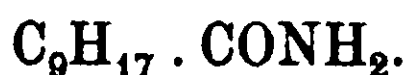
(1) Liebig's Annalen CLXII, 259.

180-250°, come il precedente. La quantità d' acido canfolico che rimane disciolta nell' acqua non è però abbastanza considerevole, da renderne conveniente la estrazione.

Operando nel modo anzidetto si ottiene in media il 20 % di acido canfolico puro, mentre pare che il rendimento avuto da Montgolfier si aggiri intorno al 10 %.

Si può ottenere acido canfolico anche riscaldando direttamente in autoclave canfora con sodio, senza ricorrere prima alla soluzione nella benzina; il rendimento è però minore. Risultati meno soddisfacenti ancora si hanno sostituendo al sodio l'idrato potassico.

Amide dell'acido canfolico

$$C_9H_{17} . CONH_2.$$

Tra i derivati dell'acido canfolico non sono conosciuti che alcuni sali e il cloruro del radicalo [1]. Per preparare la amide necessaria alle ulteriori esperienze ho sperimentato tre metodi: trattamento con ammoniaca secca del cloruro del radicale in soluzione eterea; trattamento del medesimo cloruro con soluzione acquosa concentrata di ammoniaca, riscaldamento del sale di ammonio.

Col primo metodo si parte dal cloruro del radicale, ottenuto riscaldando quantità equimolecolari dell'acido e di pentacloruro di fosforo. Terminata la reazione si distilla via la maggior parte dell' ossicloruro, il residuo si scioglie in etere, e nel liquido si fa passare una corrente di ammoniaca secca.

Si precipita immediatamente cloruro di ammonio misto a poco canfolato ammonico, si filtra e dalla soluzione, dopo scacciato l' etere, rimane un liquido vischioso che a poco a poco va solidificando.

Allo stesso risultato si arriva più comodamente mediante l'ammoniaca acquosa. Il cloruro del radicale dell' acido canfolico liberato, come sopra, dalla maggior parte dell'ossicloruro si versa in una soluzione concentrata di ammoniaca; la reazione che avviene è assai energica e si separa alla superficie del liquido un olio che va lentamente solidificando; anche dall' acqua sottostante cristal-

(1) Kachler, loco citato.

lizza per raffreddamento la amide disciolta si, in lunghi aghi bianchi setacei.

Finalmente la amide dell' acido canfolico si può pure ottenere col metodo di Hofmann ([1]), riscaldando cioè per qualche ora in tubo chiuso a 230° il sale di ammonio secco.

Il canfolato di ammonio è un sale pochissimo stabile, che lasciato sull' acido solforico si decompone quasi completamente nell'acido ed in ammoniaca; per prepararlo allo stato secco, non si può quindi neutralizzare con ammoniaca acquosa, ma bisogna far passare ammoniaca gazosa nella soluzione eterea dell'acido. Il sale insolubile nell'etere si precipita; terminata la reazione lo si separa, e lo si lascia per qualche tempo esposto all'aria finchè l'etere sia completamente svaporato. Lo si introduce quindi nei tubi, e lo si riscalda secondo le indicazioni di Hofmann; la massa semisolida risultante si tratta con acqua per disciogliere il sale di ammonio sfuggito alla trasformazione, e la parte indisciolta lasciata a sè stessa poco a poco si solidifica.

Ciò che v'è di rimarchevole in questo passaggio dall' acido alla amide, è che, qualunque sia il metodo seguito, accanto all' amide si formano quantità considerevoli del nitrile corrispondente; in una preparazione fatta mediante il cloruro e l'ammoniaca acquosa ottenni per 40 grammi di amide, 13 di nitrile. Il fatto non è nuovo poichè Krafft e Stauffer ([2]) nel far agire una soluzione acquosa concentrata di ammoniaca sul cloruro di parecchi acidi grassi superiori, trovarono che le amidi contenevano traccio di nitrili; nel mio caso però non si tratta di traccio, ma di quantità per nulla trascurabili, ed è anzi la presenza del nitrile insieme alla amide la quale fa sì che il miscuglio si solidifichi così lentamente, mentre le due sostanze separate solidificano immediatamente ([3]).

Il metodo da me seguito finora per la preparazione dell' amide

([1]) Ber. d. deut. chem. Gesell. XV, 979.

([2]) Ber. d. deut. chem. Gesell. XV, 1728.

([3]) Krafft e Stauffer che fanno agire sull' ammoniaca acquosa il cloruro del radicale mescolato all'ossicloruro, attribuiscono il formarsi del nitrile alla azione disidratante dell'ossicloruro stesso. Non credo però l'ossicloruro abbia parte preponderante nel fenomeno, poichè io ottenni il nitrile dopo aver allontanata la maggior parte dell'ossicloruro, e d'altra parte il nitrile si forma anche nel riscaldamento del sale di ammonio.

dell' acido canfolico, è quello del trattamento con ammoniaca acquosa del cloruro del radicale. È inutile aspettare la solidificazione della massa, è meglio agitare subito tutto con etere; il liquido acquoso che rimane contiene una certa quantità di canfolato ammonico, dal quale si riottiene l' acido precipitandolo con acido cloridrico, dalla soluzione eterea si scaccia l'etere ed il residuo si distilla con vapor d' acqua. Il nitrile viene trasportato facilmente dalla corrente di vapore e si consolida subito nel recipiente collettore, rimane nel pallone la amide, in parte sospesa come strato oleoso, in parte disciolta; essa si solidifica tosto per raffreddamento. Si filtra e dal filtrato si può ottenere altra amide, concentrandolo. Tutta la amide bene asciutta si cristallizza dagli eteri del petrolio bollenti da 30-50^0.

La amide dell' acido canfolico si separa in bellissimi cristalli prismatici, incolori, splendenti, i quali fondono da 79-80^0. Si scioglie abbastanza nell' acqua bollente, dalla quale si deposita per raffreddamento in lunghi aghi bianchi setacei, è un po' solubile anche nell'acqua fredda, solubilissima nell' alcool e nella benzina, non ha odore.

L'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,3044 di sostanza si ottennero gr. 0,3115 d'acqua e gr. 0,7976 di anidride carbonica.

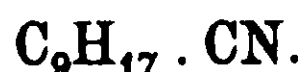
Da gr. 0,3505 di sostanza si svolsero cc. 29,5 di azoto alla temperatura di 17^0 ed alla pressione ridotta a zero di 737^{mm},2.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{17}O \cdot NH_2$
C	71,46	71,01
H	11,37	11,24
N	7,92	8,28

Questa amide resiste molto alla azione delle basi; una prolungata ebollizione con potassa acquosa, od alcoolica, la trasforma difficilmente in acido. La trasformazione avviene invece con tutta facilità riscaldandola verso 180^0 in tubo chiuso con acido cloridrico diluito. La amide riscaldata con anidride fosforica dà immediatamente il corrispondente nitrile.

Nitrile dell'acido canfolico.

$C_9H_{17} . CN.$

Il nitrile dell'acido canfolico si ottiene come prodotto secondario nella preparazione dell'amido, o dall'amide stessa per distillazione con anidride fosforica. È una sostanza solida, incolora, che ha l'aspetto della canfora e ne ricorda l'odore, fonde a 72-73°, bolle da 217-219° ed è volatile col vapor d'acqua, È insolubile nell'acqua, solubilissima invece negli altri solventi ordinarii. Resiste molto alla azione delle basi, ma è trasformato facilmente in acido canfolico nelle stesse condizioni dell'amide. Riscaldato a 40° con perossido di idrogeno in soluzione alcalina secondo le indicazioni di Radziszewski ([1]), pare si trasformi in piccola quantità nella amide corrispondente; la reazione ad ogni modo è molto parziale, e ciò è probabilmente dovuto alla insolubilità del nitrile nell'acqua.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,3505 di sostanza fornirono gr. 0,3622 d'acqua e gr. 1,0245 di anidride carbonica.

Gr. 0,2965 di sostanza fornirono cc. 25 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di $746^{mm},1$.

E su cento parti;

	trovato	calcolato per $C_9H_{17} . CN$
C	79,72	79,47
H	11,48	11,26
N	9,70	9,27

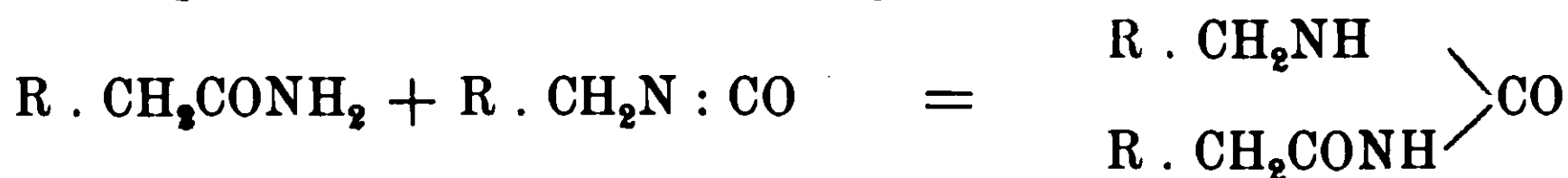
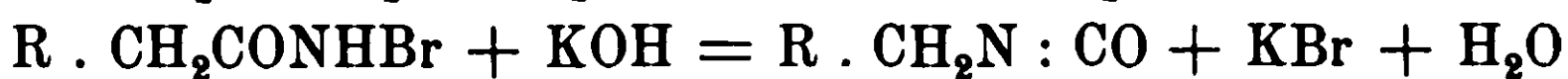
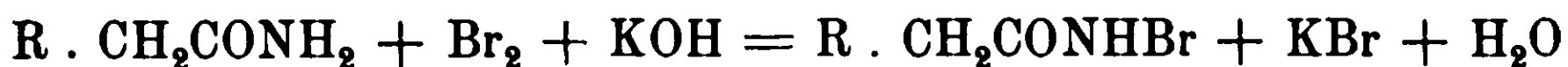
Il nitrile in soluzione alcoolica viene ridotto dal sodio, con formazione della amina corrispondente $C_9H_{17} . CH_2NH_2$. Di questa base, che chiamerò *canfolamina*, della quale ho già preparati alcuni sali, e il cui studio ha un certo interesse sopratutto pel confronto colla base omologa inferiore che descriverò più innanzi, mi occuperò in un'altra memoria.

([1]) Ber. d. deut. chem. Gesell. XVIII, 355.

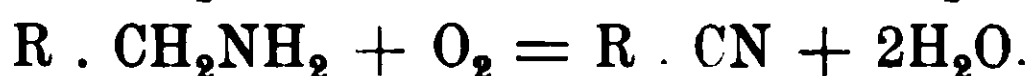
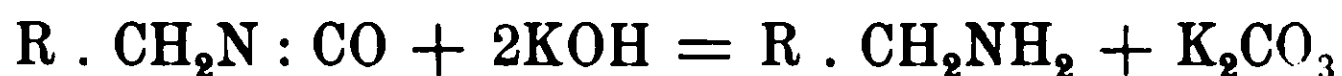
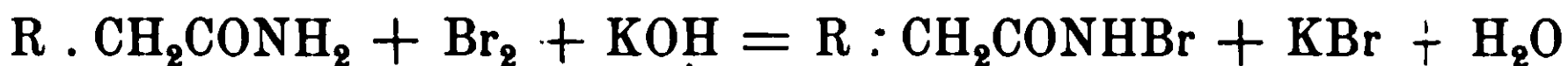
Isocianato di canfelile

$C_9H_{17}N : CO.$

Dalle belle ricerche di Hofmann (loco citato) risulta che se a due molecole dell' amide d' un acido monobasico si aggiunge una molecola di bromo, e quindi la quantità di idrato potassico necessaria a decolorare il liquido avviene la serie seguente di reazioni:

$$R . CH_2CONH_2 + Br_2 + KOH = R . CH_2CONHBr + KBr + H_2O$$
$$R . CH_2CONHBr + KOH = R . CH_2N : CO + KBr + H_2O$$
$$R . CH_2CONH_2 + R . CH_2N : CO = \begin{matrix} R . CH_2NH \\ R . CH_2CONH \end{matrix} \Big\rangle CO$$

il cui risultato finale è la formazione di un'urea sostituita con un radicale alcoolico ed un radicale acido.

Se invece si adoperano l'amide ed il bromo in quantità equimolecolari ed un eccesso di idrato potassico, si forma un'amina, che nelle serie superiori si trasforma in gran parte nel nitrile corrispondente sotto l'azione ossidante dell'ipobromito potassico.

$$R . CH_2CONH_2 + Br_2 + KOH = R . CH_2CONHBr + KBr + H_2O$$
$$R . CH_2CONHBr + KOH = R . CH_2N : CO + KBr + H_2O$$
$$R . CH_2N : CO + 2KOH = R . CH_2NH_2 + K_2CO_3$$
$$R . CH_2NH_2 + O_2 = R . CN + 2H_2O.$$

In alcune esperienze preliminari, avendo osservato che nel caso dell' amide dell' acido canfolico la reazione procede sempre nello stesso modo, qualunque sia la quantità relativa dell' amide e del bromo posti a reagire, mi arrestai alle proporzioni seguenti.

Adoperai le due sostanze in quantità equimolecolari, la amide si disciolse allora completamente nel bromo senza innalzamento di temperatura. Al liquido rosso, vischioso, così ottenuto aggiunsi una soluzione di idrato potassico al 10 %, fino a raggiungere il completo scoloramento a leggiero calore, e distillai quindi in una corrente di vapore.

Man mano che nel recipiente si raccoglieva un liquido mobile, incoloro, più leggiero dell'acqua, la sostanza contenuta nel pallone andava solidificando, finchè quando cessò il passaggio del liquido

e nel refrigerante si incominciò a depositare una sostanza solida, quella rimasta nel pallone s' era completamente raggrumata in pallottoline pure solide. Gettai quest'ultima sopra un filtro, e sottoposi di nuovo a distillazione con vapor d'acqua il liquido passato prima; alla fine rimase nel pallone una piccola quantità della stessa sostanza solida, che la prima volta era stata trascinata insieme al vapore della parte volatile.

Ripetei per sei o sette altre volte la distillazione, finchè cioè nel pallone non rimanesse più nulla di fisso, e allora separai dall'acqua il liquido distillato, lo seccai su cloruro di calcio e lo rettificai.

Esso distillò tutto alla temperatura di 201-203° e diede all'analisi i seguenti numeri :

I. gr. 0,2900 di sostanza fornirono gr. 0,2726 d'acqua e gr. 0,7658 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2829 di sostanza fornirono gr. 0,2617 d'acqua e gr. 0,7448 di anidride carbonica.

III. gr. 0,2738 di sostanza fornirono 20,5 cc. di azoto alla temperatura di 18° ed alla pressione ridotta a zero di 738^{mm},8.

E su cento parti:

	trovato			calcolato per $C_9H_{17}N : CO$
	I.	II.	III.	
C	72,01	71,80	—	71,86
H	10,44	10,28	—	10,18
N	—	—	8,47	8,38

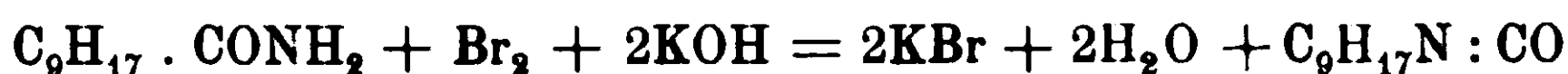
Anche la densità di vapore determinata col metodo di Meyer nei vapori di timolo (p. e. 230°) corrisponde perfettamente alla formula $C_9H_{17}NCO$.

Da gr. 0,1167 di sostanza si ottennero cc. 16,8 d' aria alla temperatura di 9° ed alla pressione ridotta a zero di 741^{mm},1.

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}N : CO$
Densità	5,76	5,80
Peso molecolare	166	167

La composizione ed il peso molecolare di questo liquido, le sue

proprietà chimiche che consistono nel reagire con idrato potassico, nel dare composti di addizione coll'ammoniaca e coll'acido cloridrico, non lasciano alcun dubbio sulla sua natura, ed inducono a farlo considerare come un isocianato, formatosi in virtù della equazione :

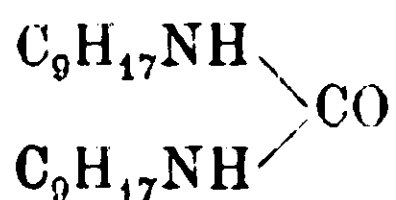
$$C_9H_{17} . CONH_2 + Br_2 + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + C_9H_{17}N : CO$$

Ciò che v'ha di rimarchevole e che mi fece rimanere per lungo tempo dubbioso sulla sua natura, è la mancanza dell'odore pungente che si ritiene come caratteristico degli isocianati. Il liquido in questione ha invece un odore aggradevole, aromatico, per nulla irritante, e che ricorda sempre quello della caufora.

Emerge da queste esperienze che l'isocianato, il quale nei casi studiati da Hofmann risulta come composto intermedio, e si va trasformando man mano che si produce, nel caso dell'amide canfolica rimane come prodotto stabile che si isola senza fatica.

In quanto alla nomenclatura, propongo di dare provvisoriamente a questa serie di composti a 9 atomi di carbonio omologhi inferiori dei corrispondenti composti canfolici, il nome di *serie canfelica.* L'isocianato si può quindi chiamare isocianato di canfelile.

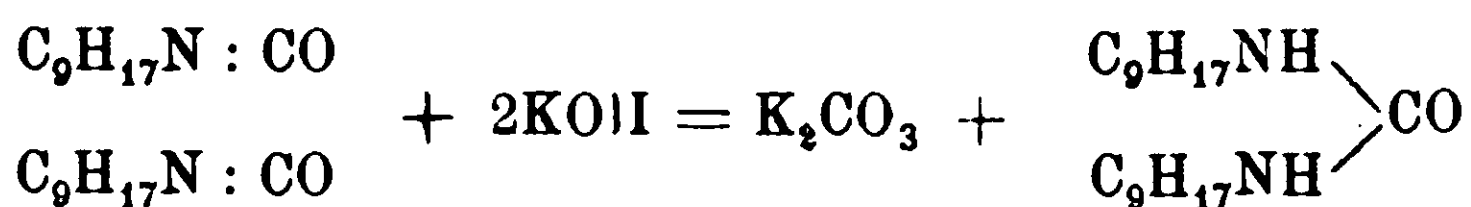
Avrei preferito il nome di serie canfilica, ma ho dovuto abbandonarlo per non far confusione colla canfilamina di Goldschmidt (1), ottenuta per riduzione del nitrile dell'acido canfolenico.

Bicanfelilurea

$$\begin{matrix} C_9H_{17}NH \\ C_9H_{17}NH \end{matrix} \Big> CO$$

Il prodotto solido, non volatile col vapor d'acqua, che si ottiene insieme all'isocianato di canfelile nell'azione dell'ipobromito potassico sulla amide dell'acido canfolico, non è nè un'amina, nè un nitrile, nè un'urea sostituita con un radicale alcoolico ed uno acido, come si potrebbe prevedere per analogia coi risultati ottenuti da Hofmann, ma è invece una urea contenente due volte il radicale canfelile C_9H_{17}.

(1) Ber. d. deut. chem. Gesell. XVIII 1632. 3297; XIX, 708.

Essa si può ottenere anche dall' isocianato testè descritto per azione delle basi; riscaldandolo insieme ad una soluzione concentrata di idrato sodico, o potassico, lo si vede trosformarsi rapidamente in una sostanza solida, chè è appunto l' urea bisostituita formatasi in virtù della equazione :

$$\begin{matrix} C_9H_{17}N : CO \\ C_9H_{17}N : CO \end{matrix} + 2KOH = K_2CO_3 + \begin{matrix} C_9H_{17}NH \\ C_9H_{17}NH \end{matrix} \!\!>\! CO$$

In generale gli isocianati quando vengono riscaldati colle basi dànno come prodotto principale un'amina, e come prodotto secondario la urea corrispondente; in questo caso invece non si potè constatare la formazione della minima traccia di amina, ed è a questo fatto che si deve attribuire il procedere anormale della reazione degli ipobromiti coll'amide canfolica, in confronto a quello osservato da Hofmann.

Di più è molto probabile che la bicanfelilurea che si trova insieme all' isocianato, non sia un prodotto diretto, ma provenga dall'azione del liquido alcalino sull'isociauato dapprima formatosi, e forse si potrebbe evitare, se non del tutto, almeno in parte la sua formazione, adoperando per lo scoloramento del liquido contenente il bromo, della potassa molto diluita, e nella quantità strettamente necessaria

La bicanfelilurea si purifica facilmente cristallizzandola dall' alcool, nel quale è poco solubile a freddo, molto di più a caldo. Si deposita per raffreddamento della soluzione in lunghi aghi appiattiti, splendenti, che esposti per qualche tempo all'aria perdono il loro splendore, assumendo l' apparenza della porcellana; la medesima trasformazione avviene molto rapidamente per azione del calore.

Le seguenti analisi fatte su cristalli portati prima ad una temperatura di 120-130°, dànno numeri concordanti con quelli richiesti da una bicanfelilurea.

I. gr. 0,3171 di sostanza fornirono gr. 0,3347 d'acqua e gr. 0,8550 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2746 di sostanza fornirono gr. 0,2993 d'acqua e gr. 0,7492 di anidride carbonica.

III. gr. 0,2820 di sostanza fornirono gr. 0,3082 d'acqua e gr. 0,7672 di anidride carbonica.

IV. gr. 0,2886 di sostanza fornirono gr. 0,3021 d'acqua e gr. 0,7844 di anidride carbonica.

V. gr. 0,2670 di sostanza fornirono gr. 0,2824 d'acqua e gr. 0,7228 di anidride carbonica.

VI. gr. 0,3099 di sostanza fornirono cc. 24,8 di azoto alla temperatura di 16° ed alla pressione ridotta a zero di 726 mm.

E su cento parti:

	trovato						calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$(C_9H_{17}NH)_2CO$
C	73,54	74,41	74,19	74,13	73,83	—	74,03
H	11,73	12,11	12,14	11,63	11,75	—	11,69
N	—	—	—	—	—	8,97	9,09

Il cambiamento nell' aspetto dei cristalli dipende da ciò, che quelli che si depositano dall' alcool contengono una molecola di alcool di cristallizzazione, e la perdono poi, lentamente a temperatura ordinaria, rapidamente sotto l' influenza del calore. E che realmente i cristalli trasparenti contengano alcool, ho potuto constatare qualitativamente prendendo una parte della sostanza già parzialmente trasformata, affine di essere sicuro che il solvente se ne fosse del tutto andato, e riscaldandola in modo da poter condensare i vapori e fare sulle goccie liquide ottenute la reazione dell'iodoformio, che riuscì evidente.

La determinazione quantitativa offerse maggiori difficoltà, poichè i cristalli si cominciano già a trasformare quando ancora sono un po' umidi; ad ogni modo i risultati ottenuti, se non coincidono, si avvicinano però discretamente a quelli richiesti dalla perdita d'una molecola d'alcool.

Grammi 3,1920 di cristalli che già incominciavano a presentare traccie di alterazione, riscaldati per alcune ore a 130° fino a peso costante, perdettero gr. 0,3835, pari a 12,01 %. La perdita calcolata per una molecola d'alcool avrebbe dovuto essere di 12,99 %.

Approfittando del fatto che la perdità dell'alcool avviene a temperatura molto inferiore a quella di fusione della sostanza, feci una combustione dei cristalli di fresco separati dall'alcool, nel modo

seguente. Operando sempre in tubo aperto alle due estremità ed in corrente di ossigeno, regolai in modo la temperatura che la sostanza non fosse portata mai al disopra dei 100°, e determinai la quantità formatasi d'acqua e di anidride carbonica. Continuai quindi la combustione col metodo ordinario, e ripesai i tubi a cloruro di calcio ed a potassa; i nuovi pesi di acqua e di anidride carbonica ottenuti, corrispondendo ora alla sostanza secca. Due analisi eseguite nel modo anzidetto mi condussero a questi risultati.

I. da gr. 0,3808 di sostanza si ebbero gr. 0,0397 + 0,3473 d'acqua e gr 0,0934 + 0,9082 di anidride carbonica,
II. da gr. 0,5247 di sostanza si ebbero gr. 0,0771 + 0,4739 d'acqua e gr. 0,1135 + 1,2421 di anidride carbonica.

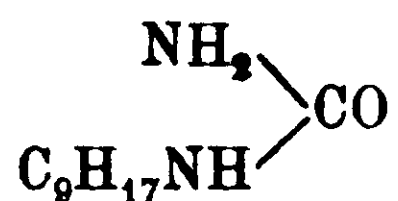
E su cento parti:

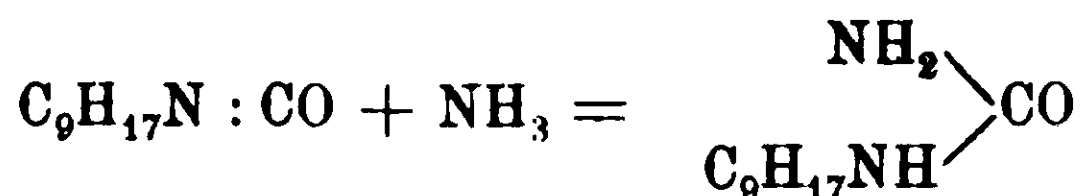
	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_2H_6O + C_{19}H_{36}N_2O$
C	6,62 + 65,04	5.90 + 64,56	6,78 + 64,41
H	1,16 + 10,13	1,63 + 10,04	1,69 + 10,17

La bicanfelilurea fonde alla temperatura di 220-221°, e poco al disopra di quella temperatura bollo decomponendosi parzialmente. La grande vicinanza tra il punto di fusione e quello di ebollizione fa sì che, oltrepassati i 220°, sublimi con molta facilità. Non è volatile col vapore acqueo, è inodora, insolubile nell'acqua, solubile nella benzina dalla quale si separa per raffreddamento in cristalli finissimi, filiformi che, non potendo contenere alcool, saranno certamente diversi da quelli precedentemente descritti; questi cristalli sono così sottili che la soluzione benzinica calda si rapprende raffreddandosi in una massa gelatinosa, trasparente, apparentemente omogenea.

La bicanfelilurea riscaldata in tubo chiuso a 150° con acido cloridrico diluito non dà la amina corrispondente, ma un liquido non contenente azoto, probabilmente un idrocarburo; riscaldata con acqua a 200° dà, insieme ad altre sostanze, un corpo solubile negli acidi e precipitabile dalla potassa, che non ho esaminato, ma sarà senza dubbio la canfelilamina.

Monocanfelilurea

$$\begin{matrix} NH_2 \searrow \\ C_9H_{17}NH \nearrow \end{matrix} CO$$

Come fu prima accennato, l' isocianato di canfelile si addiziona all'ammoniaca secondo l'equazione:

$$C_9H_{17}N : CO + NH_3 = \begin{matrix} NH_2 \searrow \\ C_9H_{17}NH \nearrow \end{matrix} CO$$

La reazione avviene facilmente e con sviluppo di calore, agitando fortemente l' isocianato con una soluzione acquosa concentrata di ammoniaca. Quando tutto si è rappreso in una massa solida, si distilla con vapor d'acqua per allontanare l'etere isocianico inalterato, e dall'acqua rimasta nel pallone e filtrata, se occorre, si deposita la urea in lunghi aghi sottili. Per purificarla ulteriormente la si può cristallizzare dall' acqua, o meglio dagli eteri di petrolio p. e. 80-110^0, dai quali si deposita in modo analogo.

L'analisi diede i numeri seguenti:

Da gr. 0,2387 di sostanza risultarono gr. 0,2369 d'acqua e gr. 0,5744 d'anidride carbonica.

Da gr. 0,2164 di sostanza risultarono cc. 29 di azoto alla temperatura di 13^0 ed alla pressione ridotta a zero di 718^{mm},5.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}N_2H_3CO$
C	65,62	65,22
H	11,02	10,87
N	15,04	15,22

La monocanfelilurea non ha odore e non è volatile col vapor di acqua, fonde a 116-117^0. è poco solubile nell' acqua e nell' etere di petrolio freddi, molto solubile, anche a temperatura ordinaria, nell' alcool e nella benzina.

Canfelilamina

$C_9H_{17}NH_2$.

Poichè il metodo ordinario di trasformazione degli isocianati in amine, il riscaldamento cioè colle basi non si poteva applicare in questo caso, giusta quanto fu precedentemente esposto, pensai di ricorrere all'azione dell'acqua sul composto di addizione dell'acido cloridrico coll' isocianato, ed infatti raggiunsi in questo modo lo scopo cui tendeva.

L'isocianato di canfelile si combina assai facilmente coll' acido cloridrico; basta far gorgogliare in esso una corrente del gaz, perchè si rapprenda dopo pochi istanti in una massa solida, e la reazione è accompagnata da svolgimento di calore. Siccome però la maggior parte dell' isocianato, rimanendo imprigionata nella sostanza solida, sfugge alla reazione, è bene diluire l' isocianato con un po' di etere del petrolio, prima di far passare la corrente d'acido cloridrico. Anche operando così, la reazione non avviene però completamente, poichè i cristalli del cloridrato, insolubili nell'etere di petrolio, invadono ben presto tutto il liquido ed impediscono il passaggio del gaz.

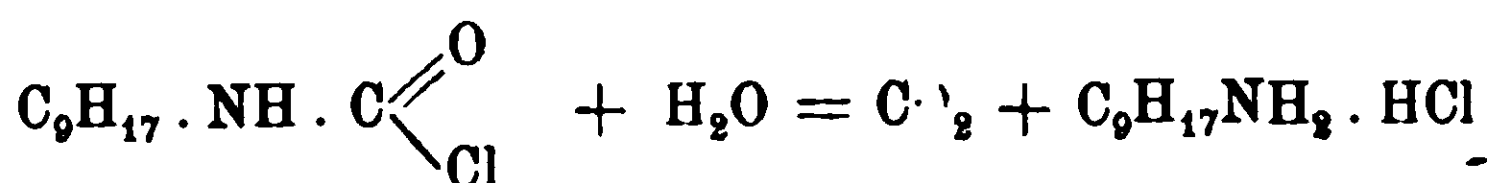
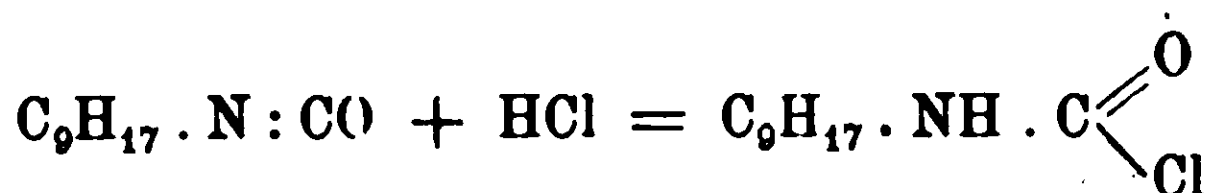
Il cloridrato e una sostanza incolora, ben cristallizzata, ma pochissimo stabile, lasciata all' aria, ed anche nel vuoto secco, si decompone rapidamente svolgendo acido cloridrico e liquefacendosi.

Se dal cloridrato si vuole ottenere la amina si opera nel modo seguente: nel palloncino ove sono contenuti i cristalli, e senza nemmeno scacciare l'etere di petrolio, si aggiunge dell'acqua e si riscalda leggermente. Ha luogo subito la reazione accompagnata da sviluppo di anidride carbonica, scompare la sostanza solida ed il liquido si divide in due strati; l' inferiore acquoso contiene il cloridrato della base, il superiore è costituito dall'etere di petrolio che tiene disciolto l'isocianato sfuggito alla reazione. Si separano mediante imbuto a chiavetta: nel liquido etereo, asciugato prima con un pezzetto di cloruro di calcio, si fa passare di nuovo acido cloridrico che riprecipita del cloridrato; dal liquido acquoso si pone in libertà la base con soluzione di idrato potassico, o sodico, che si deve adoperare in eccesso, poichè la base un po' solubile nell'acqua, è insolubile invece negli idrati alcalini. Si ripete l'opera-

zione finchè tutto l' etere isocianico sia trasformato, ottenendosi così un rendimento quasi teorico.

Le reazioni per le quali dall' isocianato si passa alla base sono le seguenti:

$$C_9H_{17} . N : CO + HCl = C_9H_{17} . NH . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown Cl}$$

$$C_9H_{17} . NH . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown Cl} + H_2O = CO_2 + C_9H_{17}NH_2 . HCl$$

La canfelilamina è una sostanza solida, incolora, che ha l' aspetto della canfora e la consistenza della cera, ed un odore aliaceo, ammoniacale; bolle alla temperatura di 174° e diede all'analisi i seguenti risultati:

Da gr. 0,3406 di sostanza si ottennero gr. 0,4137 di acqua e gr. 0,9550 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2468 di sostanza si svolsero cc. 21 di azoto alla temperatura di 13° ed alla pressione ridotta a zero di 730 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17} . NH_2$
C	76,47	76,60
H	13,50	13,47
N	9,69	9,93

La canfelilamina è una base energica, il suo cloridrato è molto solubile nell' acqua e se ne separa in grossi prismi tavolari, contiene la quantità di cloro richiesta dalla formula $C_9H_{17} . NH_3Cl$, infatti:

Da gr. 0,4166 di sostanza risultarono gr. 0,3342 di cloruro d' argento, e su cento parti:

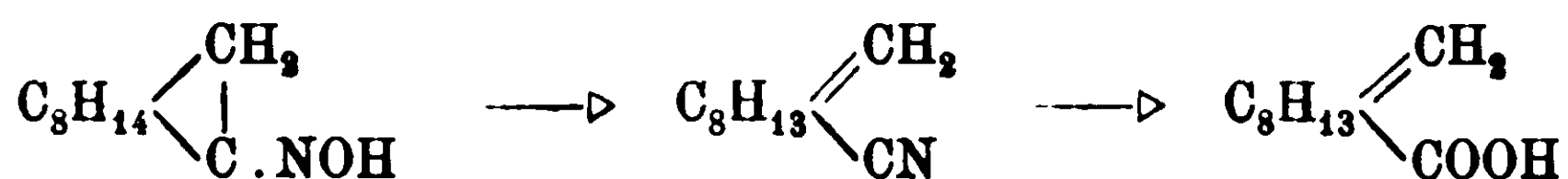
	trovato	calcolato per $C_9H_{17} . NH_3Cl$
Cl	19,85	20,00

Lascio ad un' altra memoria lo studio più completo delle pro-

prietà della base, da cui cercherò di ottenere l'alcool, e, dato che sia possibile, l'acido corrispondente.

Come dissi in principio, ho intenzione di ripetere sull'acido canfolenico $C_9H_{15}.COOH$ e sul canforico $C_8H_{14}(COOH)_2$ le ricerche fatte sull'acido canfolico.

L'acido canfolenico ha questo di interessante, che se egli si forma dalla canforossima secondo le equazioni date da Goldsobmidt ([1]):

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ C.NOH\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ CN\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ COOH\end{array}\right.$$

è molto difficile la canfora possa avere la formola di Bredt, poichè il carbonio che porta il C_3H_7 non ha più alcun atomo di idrogeno da perdere sotto forma di acqua, in modo da unirsi con un doppio legame al CH_2 staccato dal carbonile.

La reazione invece si può benissimo spiegare, come fa Bamberger ([2]), colla formola di Kekulé, ma allora l'acido canfolenico ed il suo nitrile dovrebbero essere inattivi, poichè sarebbe scomparsa la dissimmetria esistente nella canfora. Infatti in un acido della forma:

$$CH_2 : C(C_3H_7) . CH_2 . CH : C(CH_3) . COOH$$

non v'è alcun atomo di carbonio assimmetrico. Ora, a quanto io mi sappia, non è mai stato sperimentato se l'acido canfolenico (ossicanfora di Kachler e Spitzer ([3])) possegga il potere rotatorio.

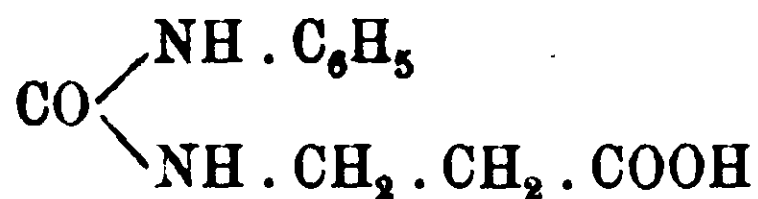
Ad ogni modo essendovi chi suppone l'acido canfolenico non sia un vero acido, ma un alcool chetonico ([4]), sarà opportuno il vedere in qual modo la sua amide si comporterà cogli ipobromiti, spe-

([1]) Ber. d. deut. chem. Gesell. XX, 483.
([2]) Ber. d. deut. chem. Gesell. XXI, 1125.
([3]) Monatshefte f. Chem. III, 216; IV, 643. — Ber. d. deut. chem. Gesell. XVII, 2400.
([4]) Leuckart e Bach, Ber. d. deut. chem. Gesell. XX, 104.

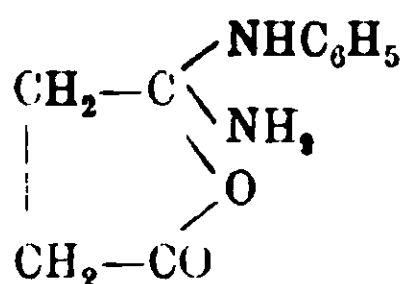
cialmente avuto riguardo alla analogia che, sempre secondo la formola di Goldschmidt, dovrebbe esistere tra esso e l' acido canfolico.

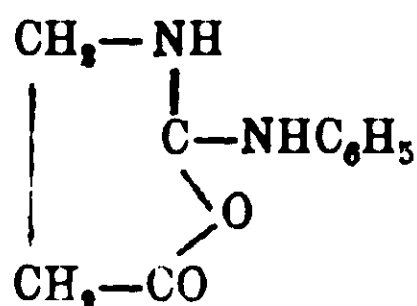
In quanto all' acido canforico il suo studio da questo punto di vista è interessante, anche perchè sono pochissime le amidi di acidi bibasici sulle quali si sieno fatti agire gli ipobromiti.

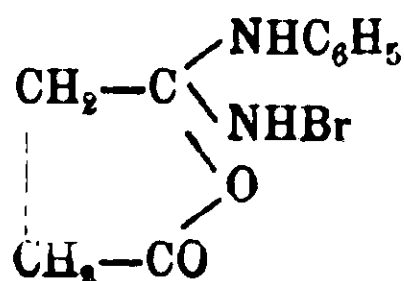
Gli studi di Hoogewerff e Van Dorp [1] sulla succinfenilamide e sulla ftalamide mostrano che, operando su quantità equimolecolari di ipobromito potassico e di diamide, in modo che il bromo agisca sopra un solo gruppo NH_2 (quantità che per le amidi di acidi monobasici corrispondono a due molecole dell'amide per una di bromo) la reazione procede come nei casi studiati da Hofmann, salvo ad essere intramolecolare invece che extramolecolare; si ottengono cioè uree bisostituite con un radicale bivalente nel tempo stesso acido ed alcoolico, o i loro prodotti di decomposizione. Quindi dalla succinfenilamide risulta l'acido fenil-β-latturamico [2]

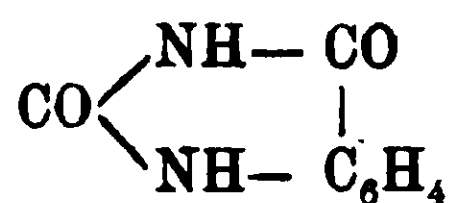
$$CO\begin{matrix}\diagup NH \,.\, C_6H_5 \\ \diagdown NH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH\end{matrix}$$

[1] Rec. d. trav. chim. des Pays-Bas IX, 33; X, 4.

[2] Per spiegare la formazione dell' acido fenil-β-latturamico dalla succinfenilamide, Hoogewerff e Van Dorp ritengono necessario ammettere che essa abbia la struttura dissimetrica

$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{matrix} \\ | \qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\quad\; \diagup O \\ CH_2-CO \end{array}$$

e in tale ipotesi si formerebbe, come composto intermedio instabile, non la urea bisostituita, ma un corpo ipotetico della formola

$$\begin{array}{l} CH_2-NH \\ | \qquad\quad | \\ | \qquad\quad C-NHC_6H_5 \\ | \qquad\quad\; \diagdown O \\ | \qquad\quad\; \diagup \\ CH_2-CO \end{array}$$

risultante per una trasposizione molecolare speciale in seno al liquido alcalino della bromoamide primitiva

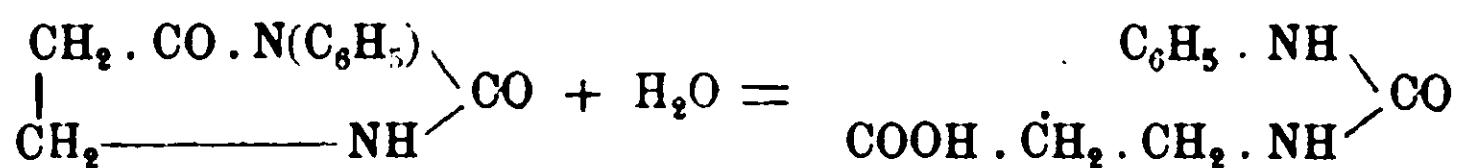
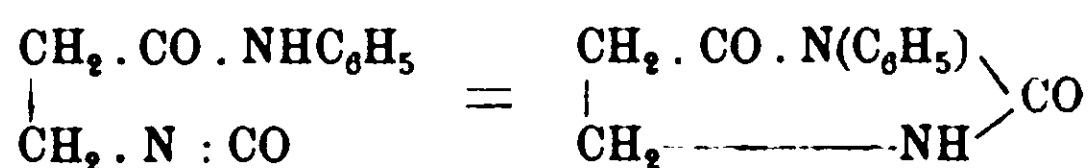
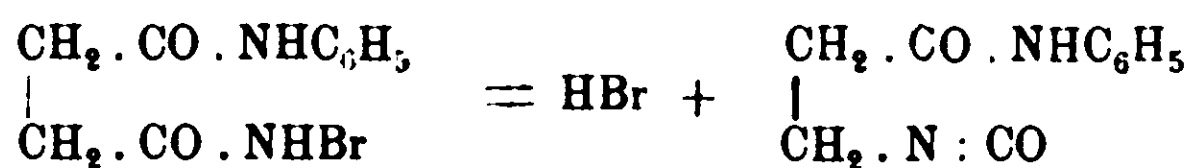
$$\begin{array}{l} CH_2-C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown NHBr\end{matrix} \\ | \qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\quad\; \diagup O \\ CH_2-CO \end{array}$$

dalla flalamide, la benzoileneurea

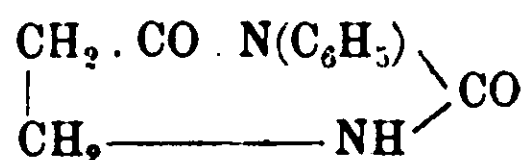
$$CO\left\langle\begin{array}{l}NH-CO\\ \quad\;\;\;| \\ NH-C_6H_4\end{array}\right.$$

Ora nel caso dell' acido canforico, si può prevedere, tanto che la reazione proceda in modo analogo, quanto specialmente qualora si adoperi una quantità doppia di bromo, che essa si arresti alla formazione di un etere isocianico, come avviene per l' amide dell'acido canfolico.

Può darsi che la reazione proceda realmente come vogliono gli Autori, ma a me pare che essa si possa spiegare altrettanto bene anche colla formula simmetrica della amide, conservando in tal modo la perfetta analogia coi casi osservati da Hofmann, poichè si avrebbero come composti intermedii, l' isocianato e la urea bisostituita. Partendo dalla bromoamide, le reazioni che avverrebbero sarebbero le seguenti:

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.NHC_6H_5\\ |\\ CH_2.CO.NHBr\end{array} = HBr + \begin{array}{l}CH_2.CO.NHC_6H_5\\ |\\ CH_2.N:CO\end{array}$$

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.NHC_6H_5\\ |\\ CH_2.N:CO\end{array} = \begin{array}{l}CH_2.CO.N(C_6H_5)\diagdown\\ | \qquad\qquad\qquad\quad CO\\ CH_2 \text{———————} NH\diagup\end{array}$$

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.N(C_6H_5)\diagdown\\ | \qquad\qquad\qquad\quad CO\\ CH_2 \text{———————} NH\diagup\end{array} + H_2O = \begin{array}{r}C_6H_5.NH\diagdown\\ CO\\ COOH.CH_2.CH_2.NH\diagup\end{array}$$

E questo modo di vedere è confermato dal fatto che Hoogewerff e Van Dorp stessi, facendo agire il cloruro di acetile sull'acido fenil-β-latturamico, ottennero, per la reazione inversa a quella rappresentata dall'ultima eguaglianza, la β-lattilfenilurea

$$\begin{array}{l}CH_2.CO.N(C_6H_5)\diagdown\\ | \qquad\qquad\qquad\quad CO\\ CH_2 \text{———————} NH\diagup\end{array}$$

Ora questa urea non può esistere in un liquido alcalino, cioè a dire precisamente nelle condizioni nelle quali avviene la trasformazione della bromoamide, ma ridà l'acido da cui deriva.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Febbrajo 1892.

Azione del cloruro di cianogeno sulla fenilidrazina;

di GUIDO PELLIZZARI e DEODATO TIVOLI.

(*Giunta il 26 febbrajo 1892*).

Dopo le belle ricerche di Bladin sopra l' azione del cianogeno sulla fenilidrazina, ci parve interessante di studiare quale sia il comportamento di questa base col cloruro di cianogeno.

Per l' indole stessa della reazione erano da aspettarsi prodotti ben differenti da quelli descritti dal Bladin; giacchè se in questo caso la fenilidrazina si comportava come l'ammoniaca o le amine primarie, doveva dare, per sostituzione dell' idrogeno basico col gruppo CN, un prodotto paragonabile alla cianamide.

Colla feuilidrazina però, a differenza delle rammentate basi, si offriva il caso di un corpo contenente due atomi di azoto con idrogeno basico e quindi vi era la possibilità della sostituzione di più di uno di questi atomi di idrogeno col radicale cianogeno. L'esperimento mostrò invece che un solo gruppo CN entra nella fenilidrazina e si potè poi dimostrare con certezza che la sostituzione avviene nel gruppo NH_2 formandosi

l'*anilcianamide* $C_6H_5 . NH . NH . CN$

La reazione si eseguisce sciogliendo la fenilidrazina nell'etere e facendovi gorgogliare il cloruro di cianogeno che, per purificarlo da tracce di cloro che potrebbe contenere, fu fatto prima attraversare un tubo ad U pieno di trucioli di rame.

Il cloruro di cianogeno preparato col metodo di Drechsel [1] si svolgeva riscaldando a b. m. la soluzione acquosa e se ne regolava l'efflusso con un rubinetto di vetro. Il pallone contenente la soluzione eterea della fenilidrazina era tenuto in un bagno di acqua fredda per impedire il riscaldamento. Appena le bollicine di cloruro di cianogeno, dopo scacciata l'aria dall'apparecchio, attraversavano la soluzione, venivano subito assorbite e precipitava del cloridrato di fenilidrazina in piccole laminette lucenti bianche od appena gialline. Il tubo adduttore del gas occorre che sia piuttosto

[1] Journ. für prakt. Chem. t. VIII, p. 327.

largo, perchè non si otturi colla formazione di questo cloridrato. Agitando la massa assai frequentemente, si seguitò a far passare il cloruro di cianogeno fino a che la soluzione eterea non avesse acquistato un permanente odore di questo gas. Allora fu filtrato il liquido per separare il cloridrato di fenilidrazina che lavato con etere ed asciugato rappresentava in peso la metà della fenilidrazina impiegata. Nella soluzione eterea rimane il derivato cercato.

Questa soluzione, di un colore rossastro, evaporata spontaneamente all'aria lascia una materia oleosa, di color rosso che è l'*anilcianamide.*

Sopra questa base libera non abbiamo potuto fare nessuna combustione perchè si altera prontamente all'aria, oppure si polimerizza per un leggero riscaldamento. È insolubile nell'acqua, molto solubile in etere, alcool e benzina. Abbiamo perciò cercato di formare qualche sale che meglio si fosse prestato all'analisi.

Il Picrato di anilcianamide $C_6H_5 . N_2H_2CN$, $C_6H_3O(NO_2)_3$

si prepara aggiungendo alla soluzione eterea della base frescamente preparata, una soluzione di acido picrico nell'etere. Il liquido acquista un colore giallo aranciato e dopo un certo tempo si depone il picrato in piccoli cristallini giallo-aranciati disposti in mammelloni rotondeggianti. Fu raccolto, lavato con etere e quindi, benchè fosse assai puro, fu ricristallizzato dall'alcool da cui si ottiene in forma di bellissimi aghetti sottili fusibili con decomposizione a 198°.

I. gr. 0,2526 di sostanza diedero gr. 0,3970 di anidride carbonica e gr. 0,0680 di acqua.

II. gr. 0,164 di sostanza diedero 32,5 cc. d'azoto a 20° e 763 mm. cioè 30,4 cc. d'azoto a 0° e 760 mm. = gr. 0,03813.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
C =	42,86	43,09
H =	2,99	2,76
N =	23,25	23,20

Questo sale è molto solubile in alcool e benzina specialmente a caldo, discretamente in cloroformio, pochissimo nell'etere e nell'acqua.

Il Cloridrato di Anilcianamide si ottiene facendo passare in eccesso una lenta corrente di acido cloridrico secco, attraverso alla soluzione eterea della base. Si separa in forma di una polvere bianca che fu raccolta sul filtro e lavata molte volte coll' etere. Seccata nel vuoto sulla calce ed acido solforico seguita per molto tempo a perdere di peso, giacchè oltre all'umidità abbandona anche dell' acido cloridrico. Per quest' ultimo fatto ci fu impossibile di avere numeri concordanti nella valutazione del cloro. Dosandolo dopo venti giorni che la sostanza era nell' essiccatore si trovò Cl = 30,6 per $^0/_0$, mentre dopo due mesi il cloro era scemato fino a 28,2 per $^0/_0$ e il prodotto seguitava ancora a perdere di peso. Analizzando invece la sostanza pochi giorni dopo ottenuta e disseccata si ebbero, per la valutazione del cloro, numeri assai prossimi a 34 per cento. Noi crediamo perciò che l'anilcianamide, come la cianamide, formi un sale con due molecole di acido cloridrico, pel quale si calcola Cl = 34,46 per $^0/_0$. Questo sale però perde lentamente una parte del suo acido cloridrico. Come per la cianamide così con questa base non si ottengono il cloroplatinato e il cloroaurato. Si ha invece riduzione del metallo e si sente odore di cloruro di cianogeno e di mandorle amare. Questo cloridrato è insolubile in etere e benzina, pochissimo solubile in cloroformio e molto in alcool.

Azione dell' acqua sulla anilcianamide.

Nell' acqua il cloridrato di anilcianamide si scioglie benissimo, ma dopo un momento si separa dalla soluzione una sostanza ben cristallizzata che fu raccolta, lavata e ricristallizzata dall' alcool. Essa non contiene più acido cloridrico, il quale tutto rimane nell'acqua. Fonde a 170-171° e fu riconosciuta essere la *fenilsemicarbazide* che Fischer [1] ottenne col cloridrato di fenilidrazina e cianato potassico e che uno di noi [2] potè ottenere anche per azione dell' urea sulla fenilidrazina.

I. gr. 0,2990 di sostanza dettero gr. 0,6070 di CO_2 e gr. 0,1630 di H_2O.

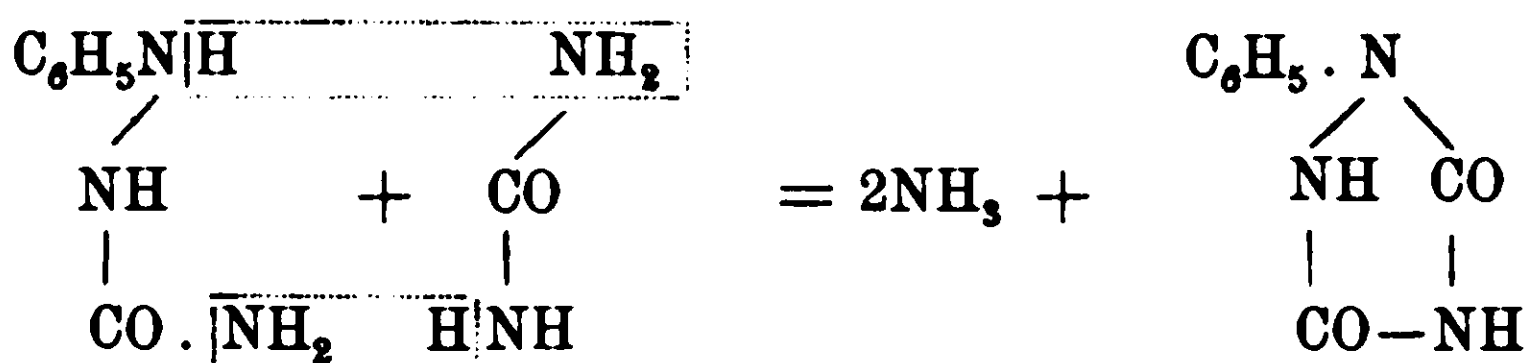
(1) Liebig's Ann. **190**, p. 113.
(2) Pellizzari, Gazz. Chim. **16**, p. 202.

II. gr. 0,1959 di sostanza dettero 47 cc. d'azoto a 20⁰ e 757 mm. ossia 43,6 cc. a 0⁰ e 760 mm. corrispondenti a gr. 0,05469.

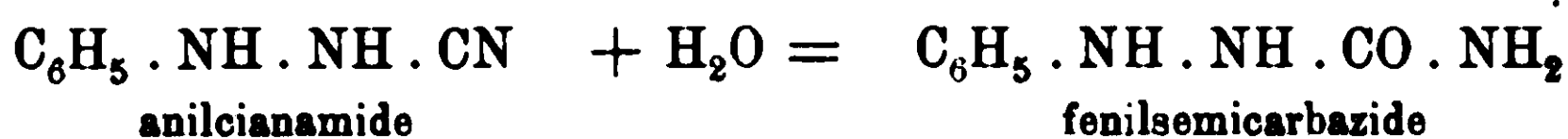
E su cento parti:

	trovato	calcolato
C =	55,36	55,62
H =	6,05	5,95
N =	27,91	27,81

Essendo di speciale interesse identificare la fenilsemicarbazide ottenuta in queste condizioni, non ci siamo contentati dei soli dati analitici e del punto di fusione, ma abbiamo voluto ripetere la reazione colla quale Pinner ([1]) ottenne il *fenilurazolo* colla fenilsemicarbazide ed urea a seconda dell'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N|H \qquad\qquad NH_2| \\ \quad / \qquad\qquad\qquad / \\ NH \qquad + \quad CO \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CO.|NH_2 \quad H|NH \end{array} = 2NH_3 + \begin{array}{c} C_6H_5.N \\ / \quad \backslash \\ NH \quad CO \\ | \qquad | \\ CO-NH \end{array}$$

Perciò una parte della sostanza in questione con due parti di urea furono riscaldate a bagno di acido solforico per circa sei ore fra 160⁰ e 180⁰. Il prodotto, purificato per varie cristallizzazioni dall'acqua, ci dette il fenilurazolo fusibile a 262⁰.

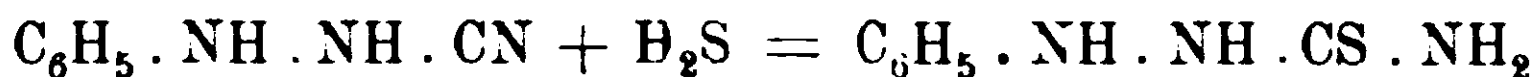
La trasformazione dell'anilcianamide in fenilsemicarbazide dovuta all'azione dell'acqua in presenza dell'acido cloridrico, corrisponde perfettamente al passaggio della ciauamide in urea e siccome si conosce la costituzione della fenilsemicarbazide così questa reazione ci mette in grado di stabilire con sicurezza la posizione del gruppo CN nell'anilcianamide:

$$\underset{\text{anilcianamide}}{C_6H_5.NH.NH.CN} + H_2O = \underset{\text{fenilsemicarbazide}}{C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2}$$

Azione dell'idrogeno solforato sull'anilcianamide.

Si sa che la cianamide sciolta nel solfidrato ammonico si tra-

([1]) Berichte **21**, p. 1220.

sforma in solfurea, perciò abbiamo voluto tentare sopra la nostra cianamide sostituita la stessa reazione; la quale doveva condurre alla *fenilsemitiocarbazide* (¹).

$$C_6H_5 . NH . NH . CN + H_2S = C_6H_5 . NH . NH . CS . NH_2$$

Una certa quantità di cloridrato di anilcianamide fu sciolta in alcool e quindi si aggiunse poco a poco del solfidrato ammonico, avendo cura di raffreddare la mescolanza. Alle prime porzioni il liquido s'intorbida, ma aggiungendone ancora si ottiene una soluzione limpida giallo-aranciata che lasciata in riposo depone lentamente dei cristallini giallognoli.

Cristallizzati un paio di volte dall' alcool si ottennero dei prismetti bianchi fusibili a 201° e che mostravano tutti i caratteri della fenilsemitiocarbazide.

Gr. 0,1650 di sostanza svolsero 35,8 cc. d'azoto a 26°,5 e 766 mm. corrispondenti a 32,9 cc. di azoto a 0° e 760 mm. ossia gr 0,04127.

E su 100 parti :

	trovato	calcolato
Azoto	25,01	25,15

Per un comportamento simile a quello dell' acqua e dell' acido solfidrico sull' anilcianamide noi speravamo, coll' ammoniaca, di ottenere l'anilguanidina

$$C_6H_5 . NH . NH . CNH . NH_2$$

sostanza già descritta da uno di noi (²). Perciò ad una soluzione alcoolica di cloridrato di anilcianamide aggiungemmo poco a poco dell' ammoniaca alcoolica. Si separò subito del cloruro ammonico ed evaporando il liquido si ottenne una sostanza ben cristallizzata fusibile a 185° che non è l' anilguanidina, ma rappresenta invece un polimero dell'anilcianamide, cioè la

(¹) Fischer, Annalen **212**, 324 e Pellizzari, Gazz. Chim. **18**, 203.
(²) Pellizzari, Gazz. Chim. **21**, I, 330.

Dianildiciandiamide.

Essa si ottiene meglio e direttamente dalla soluzione eterea dell'anilcianamide come si ha dalla preparazione, quando si evapori il solvente a b. m.. Rimane nel matraccio una sostanza solida ben cristallizzata, un po' rossastra; la quale, ricristallizzata ripetute volte dall'alcool, si presenta in bei cristalli trasparenti leggermente rosei fusibili con decomposizione a 185°.

Scaldati breve tempo a 100°, oppure alla temperatura ordinaria più lentamente, perdono di peso e diventano opachi. Scaldandone una certa quantità in tubo chiuso e ripiegato abbiamo potuto verificare che contengono alcool di cristallizzazione.

I. gr. 0,1579 di sostanza seccata a 100° dettero 43,1 cc. d'azoto a 20° e 762 mm. corrispondenti a 40,2 cc. a 0° e 760 mm., ossia gr. 0,05042.

II. gr. 0,2852 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,6600 di CO_2 e gr. 0,1366 di H_2O.

III. gr. 0,2761 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,6361 di CO_2 e gr. 0,1316 di H_2O.

E in parti centesimali:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	C_6H_5 . NH . NH . CN
C =	—	63,11	62,83	63,15
H =	—	5,32	5,29	5,26
N =	31,92	—	—	31,58

Benchè i dati analitici corrispondano all'anilcianamide, noi sospettammo subito che si trattasse di un polimero, giacchè soltanto col riscaldamento avevamo ottenuto questa sostanza solida, mentre per evaporazione a freddo della soluzione eterea si ottiene l'anilcianamide sotto forma di un liquido sciropposo incristallizzabile.

La determinazione del peso molecolare, l'alcool di cristallizzazione e la composizione dei sali ci mostrarono che questo composto solido aveva formula doppia ed era perciò la *dianildiciandiamide.*

I. gr. 0,7708 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,1140 di alcool.
II. „ 0,7709 „ „ „ „ 0,1138 di alcool.
III. „ 0,7748 „ „ „ „ 0,1142 di alcool.

E su 100 parti :

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$(C_6H_5 . NH . NH . CN)_2C_2H_6O$
Alcool	14,78	14,76	14,73	14,74

Il peso molecolare fu determinato col metodo crioscopico, in soluzione acetica, adoperando un termometro Geissler a cinquantesimi di grado·

$(C_6H_5 . NH . NH . CN)_2$ mol. = 266

concentrazione	abbassamento	coeff. d'abbass.	mol.
1,988	0,29	0,1459	267,3

La dianildiciandiamide è pochissimo solubile nell' acqua, insolubile nell'etere, molto solubile nell' alcool bollente, discretamente a freddo. Cristallizzata dall' alcool acquoso si ottiene senz' alcool di cristallizzazione.

Si scioglie bene negli acidi diluiti e precipita inalterata per aggiunta di potassa.

Il Cloridrato $(C_6H_5 . NH . NH . CN)_2 . HCl$ si ha trattando la base coll' acido cloridrico diluito. Evaporando la soluzione cristallizza in piccoli cristallini bianchi fusibili a 222^0, facilmente solubili nell'acqua e nell'alcool, insolubili nell'etere e nel benzolo.

Nella determinazione del cloro :

Gr. 0,3200 di sostanza dettero gr. 0,1476 di AgCl corrispondenti a gr. 0,0365 di cloro.

E per 100 :

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{14}N_6 . HCl$
Cl =	11,41	11,73

Il Picrato $(C_6H_5 . NH . NH . CN)_2 . C_6H_3O(NO_2)_3$ si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa del cloridrato, dell'acido picrico pure sciolto nell' acqua. Precipita così in forma di minutissimi cristallini gialli che poi dall' alcool si ebbero come aghetti di un bel colore giallo-citrino fusibili con decomposizione a 184^0.

I. gr. 0,2150 di sostanza dettero gr. 0,3830 di CO_2 e gr. 0,0674 di H_2O.

II. gr. 0,2400 di sostanza dettero 52,8 cc. d'azoto a 22°,5 e 760 mm. corrispondenti a 48,7 cc. a 0° e 760 mm., ossia gr. 0,06108.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{14}N_6 . C_6H_3O(NO_2)_3$
C =	48,58	48,48
H =	3,48	3,43
N =	25,45	25,45

Questo picrato, assai differente nell'aspetto e nelle proprietà da quello della anilcianamide, è solubilissimo nell'alcool, discretamente nell'acqua calda, poco nell'acqua fredda, nell' etere e nel benzolo. Scaldato sulla lamina di platino fonde e poi si decompo con violenza.

La forma cristallina della dianildiciandiamide fu studiata dal Prof. G. B. Negri, il quale gentilmente ci comunicò i seguenti risultati:

Sistema cristallino: triclino.

$a : b : c = 0,92154 : 1 : 0,55563.$

A =	84°,07′	α =	99°,06′
B =	105 ,29	β =	73 ,03
C =	79 ,43	γ =	102 ,24

Forme osservate: (100), (110), ($1\bar{1}0$), (101), ($\bar{1}01$), (011), ($0\bar{1}1$), (321).

Combinazioni osservate in ordine di maggior frequenza:

1ª (100) (110) ($1\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011) ($0\bar{1}1$) (321) Fig. 1.

2ª (100) (110) ($1\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011) (321) Fig. 2.

3ª (100) (110) ($1\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011) ($0\bar{1}1$) Fig. 3.

4ª (100) (110) ($1\bar{1}0$) (101) ($\bar{1}01$) (011).

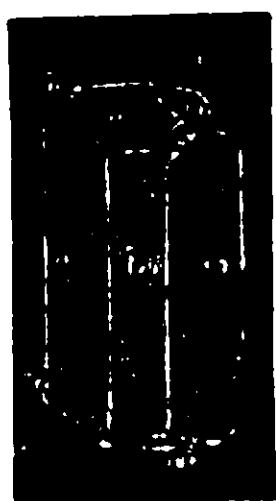
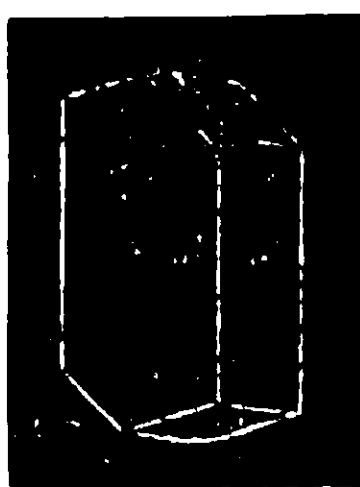



Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti :

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
100 : 110	47°,06'—47°,15'	47°,10'	•	7
100 : 101	46 ,33 —46 ,54	46 ,41	•	6
$1\bar{1}0$: 101	53 ,11 —53 ,32	53 ,18	•	11
101 : 011	42 ,49 —43 ,04	42 ,58	•	12
110 : 101	65 ,32 —65 ,50	65 ,41	•	13
100 : $1\bar{1}0$	36 ,00 —36 ,10	36 ,02	36°,12'	8
110 : $\bar{1}10$	96 ,41 —96 ,51	96 ,47	96 ,38	9
101 : $\bar{1}01$	61 ,37 —61 ,49	61 ,42	61 ,46	6
$\bar{1}01$: $\bar{1}00$	71 ,22 —71 ,33	71 ,29	71 ,33	6
011 : $\bar{1}10$	83 ,32 —83 ,57	83 ,43	83 ,44	11
$\bar{1}\bar{1}0$: $\bar{1}01$	73 ,16 —73 ,30	73 ,23	73 ,22	6
011 : $\bar{1}01$	40 ,45 —40 ,56	40 ,50	40 ,59	8
$\bar{1}01$: $\bar{1}10$	78 ,20 —78 ,30	78 ,26	78 ,35	4
101 : $0\bar{1}1$	32 ,58 — 33, 01	32, 59 $^1/_2$	33 ,04	2
$0\bar{1}1$: $\bar{1}\bar{1}0$	81 ,16 —81 ,21	81 ,18 $^1/_2$	81 ,15	2
110 : 011	65 ,39 —65 ,48	65 ,44	65 ,39	3
110 : $1\bar{1}0$	83 ,12 —83 ,18	83 ,15	83 ,22	2
$1\bar{1}0$: $0\bar{1}1$		54 ,26	54 ,37	1
$0\bar{1}1$: $\bar{1}01$		46 ,57	46 ,48	1
011 : $0\bar{1}1$		56 ,49	56 ,51	1
100 : 011		80 ,30	80 ,32	1
100 : $0\bar{1}1$		70 ,20	70 ,19	1
321 : 101	34 ,33 —34 ,50	34 ,37	34 ,40	5
: 110	30 ,53 —31 ,05	30 ,58	31 ,01	4
: 011	47 ,50 —48 ,01	47 ,54	47 ,51	4
: $\bar{1}10$		65 ,52	65 ,48	1
: 100		35 ,43	35 ,41	1
: $\bar{1}01$		84 ,55	84 ,55	1

Cristalli di dimensioni esigue, leggermente colorati in roseo molto chiaro, trasparenti, con facce piane e di un bellissimo nitore. Generalmente i cristalli sono allungati secondo [001] e prismatici, Fig. 1; alcune volte tabulari secondo $1\bar{1}0$, Fig. 2. Le facce predominanti e costantemente osservate in tutti i cristalli presi in esame sono : (100), (110), ($1\bar{1}0$), (101), ($\bar{1}01$, (011), mentre le (321), ($0\bar{1}1$), che presentano sempre facce piccolissime , sono frequenti, mancando esse rare volte. Tutte le pinacoidi nello stesso cristallo mostrano sovente facce di estensione assai differente, specialmente la (100), della quale talvolta non si riscontra la faccia parallela, Fig. 2.

Al goniometro tutte le facce riflettono immagini semplici e distinte; rare volte furono avvertite immagini duplici , dovute a polisintesia evidente dei cristalli.

Sfaldatura secondo (110) perfettissima.

Su tutte le facce della zona [001] i piani di massima estinzione sono obliqui all'asse di essa.

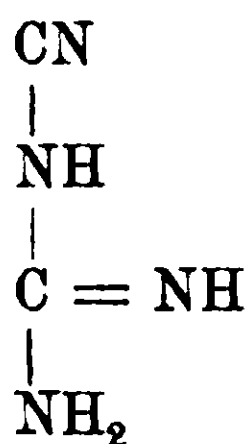
Su la faccia 110 un piano di massima estinzione, a luce bianca, forma con *c* verso l'angolo piano [110 : 100] : [110 : 101] un angolo di $36^0\ {}^1/_2$.

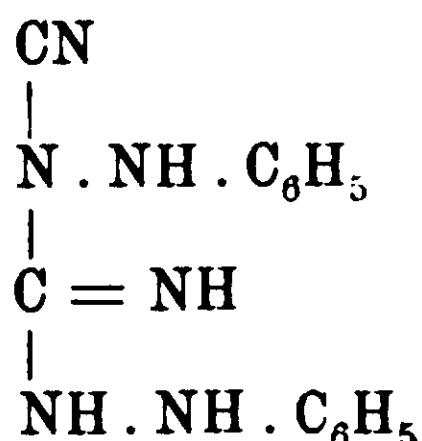
Attraverso (110) esce un asse ottico.

I cristalli, estratti dal solvente, dopo un paio di giorni sfioriscono e non si prestano più all'esame.

In quanto alla costituzione della dianildiciandiamide non possiamo che riferirci per analogìa a quello che si sa sulla costituzione della diciandiamide.

Se per essa vogliamo ammettere la formula data da Bamberger, Rathke , Smolka e Friedreich ed Emich i quali la considerano come una cianguanidina

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ NH \\ | \\ C = NH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

allora la costituzione più probabile della nostra diciandiamide sostituita sarebbe la seguente :

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ N . NH . C_6H_5 \\ | \\ C = NH \\ | \\ NH . NH . C_6H_5 \end{array}$$

in quanto che, provenendo dalla condensazione di due molecole di anilcianamide, ogni atomo di carbonio deve essere collegato ad un residuo idrazinico.

Questa diciandiamide sostituita è per ora l' unico esempio che conosciamo giacchè tutte le altre cianamidi sostituite si triplicano dando delle melamine (1).

È nostra intenzione di estendere l' azione del cloruro di cianogeno sopra altre idrazine.

Catania. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Nov. 1891.

Sulle condurangine;

di G. CARRARA.

(*Giunta il 28 gennajo 1892*).

Col nome di condurangina si trova in commercio una sostanza ottenuta la prima volta da Vulpius (2) dalla scorza del Gonolobus Condurango.

Fra i principii immediati di detta scorza esso era l'unico un po' conosciuto prima che io ne intraprendessi lo studio (3).

La condurangina è un glucoside che si ottiene con lo stesso pro-

(1) Baumann, Berichte **6**, 1372.
(2) Archiv. de Pharmacie, t. **23**, 299.
(3) Gazz. Chim. **21**, I, 204.

cesso che Tanret adoperò per estrarre la vincetoxina dall'Axlepias Vincetoxicum [1].

Le principali reazioni della vincetoxina sono perfettamente analoghe a quelle della condurangina, e questa come quella è costituita da due porzioni una solubile nell'acqua e l'altra insolubile.

Il Vulpius però si accontentò di questo e non approfondì di più la questione limitandosi a dire che solo l'analisi elementare avrebbe potuto concludere se condurangina e vincetoxina fossero identiche.

In questo modo la condurangina venne considerata secondo i risultati e l'opinione del Tanret come la Vincetoxina; cioè costituita da due modificazioni della stessa sostanza aventi un' unica formola $C_{16}H_{12}O_6$.

E in base a questa opinione vennero fatte le esperienze fisiologiche da Kobert [2] e da Georg Jukna [3]; quantunque Kobert stesso avesse avuto dubbio che invece non si trattasse di una stessa sostanza.

Il Vulpius per estrarre la sua condurangina fa una digestione a freddo con latte di calce al 10 per 1000, lava con acqua fredda, satura il filtrato con cloruro sodico, ne separa così il glucoside che lava con acqua salata; asciuga a 100°, scioglie in cloroformio, scolora con carbone animale. Il residuo cloroformico costituisce questa condurangina, la quale può essere separata nelle sue due modificazioni solubile ed insolubile in acqua, sciogliendola in poco alcool, precipitando con etere ed agitando con acqua. Nei due strati acquoso ed etereo si hanno le due modificazioni. Quello etereo si purifica per agitazione con acqua acida per acido solforico.

Nello studio, già accennato, di Georg Jukna sulla condurangina trovo due o tre modificazioni al metodo di Vulpius, le quali se hanno il vantaggio di dare un maggior reddito in glucoside, hanno pure l' inconveniente di darlo più impuro. Perchè riesce molto

(1) Journal de Pharmacie et Chimie, anno 6°, serie V, pag. 210.

(2) Pharmaceutische Centralhalle, XXX, pag. 320. (Dalla Pharmaceutieche, Zeitung, 113, 1889).

(3) Über Condurangin.—Inaugural-Dissertation.-Georg Jukna-Dorpat (H. Lackmann). —Nella mia precedente nota non potei accennare a questo lavoro essendo riuscito solamente dopo a procurarmelo.

difficile separarlo da quella sostanza ceroso-grassa che l' accompagna.

L'Jukna stesso descrivendo la condurangina osservò che contiene il 0,8 % di cenere, ed io potei constatare porzioni non trascurabili di sostanze insolubili in alcool a freddo, mentre le due modificazioni vi sono completamente solubili.

Le modificazioni da lui usate sono le seguenti (1):

Mette la scorza in digestione nell'alcool per 48 ore, filtra, svapora quasi a secco, agita con molta acqua con che si forma una emulsione giallo-verdastra, agita con etere fino a che trasporta sostanza verde, indi precipita con cloruro sodico seguendo il metodo Vulpius.

In altra modificazione svapora l' estratto alcoolico solo fino ad un quarto, e scompone poi con cloruro sodico come sopra.

Io ho descritto il processo usato per estrarre la condurangina in poche aggiunte fatte ad una mia nota (2) pubblicata negli Atti del R. Istituto Veneto (3).

Sposso con alcool al 95 % la scorza in apparecchio a ricadere, dopo raffreddamento filtro. Evaporo la massima parte dell' alcool, riprendo con acqua fredda, filtro di nuovo. La soluzione limpida ha reazione acida; aggiungo soluzione molto concentrata di carbonato ammonico e riscaldo leggermente. Si separa una notevole parte insolubile che raccolgo e lavo con acqua calda. Ridisciolgo in acqua fredda e se occorre con poche goccie d' alcool. Precipito con acetato basico di piombo. Il precipitato giallo viene lavato accuratamente con acqua, e poi sospeso in acqua e scomposto con l'idrogeno solforato serbandone però una porzione da aggiungere al liquido saturo di gaz solfidrico per eliminarlo senza bisogno di riscaldamento. Il liquido bruno limpido lo precipito con soluzione concentrata di cloruro sodico, raccolgo, asciugo a 100° e sciolgo in cloroformio, filtro, evaporo il cloroformio e sciolgo il residuo in alcool freddo; aggiungo etere fino a precipitazione ed il liquido alcoolico etereo lo agito con acqua ripetute volte fino a che questo non dà più residuo.

(1) Op. citata, pag. 28.

(2) Gazzetta Chim., 21, 1ª parte, pag. 204.

(3) Atti del R. Istituto Veneto, serie VII, T. II, 1891.

I liquidi acquosi ed eterei evaporati danno le condurangine.

Evitai lo scoloramento con carbone animale della soluzione cloroformica come fa il Vulpius, perchè io ritenni, con tutte le soluzioni e precipitazioni fatte, abbastanza purificato il prodotto; e poi perchè il carbone animale trattiene alla soluzione cloroformica una notevole quantità di glucoside e più specialmente di quello solubile in acqua, che non cede che all' alcool. Il che fa in modo che nella condurangina di Vulpius si abbiano proporzioni ben diverse delle cosidette due modificazioni, ed io vi trovai ora il 60,65 ora 72,3 % di condurangina insolubile. La natura incristallizzabile di queste sostanze mi lasciava sempre un dubbio sulla loro purezza e perciò le purificai ancora prima di sottoporle all'analisi.

Condurangina insolubile.

Sciolsi la condurangina insolubile in benzolo e la soluzione benzolica venne raffreddata vicino al punto di congelamento del benzol con che si separarono piccole quantità di impurezze; la soluzione benzolica limpida e fredda venne precipitata frazionatamente con grande eccesso di etere di petrolio. Le varie frazioni si ottengono così sotto forma di una polvere leggiera quasi bianca. Fondono tutte a 60-61°. Con la condurangina insolubile così avuta, asciugata nel vuoto sull'acido solforico, all'analisi ebbi:

I. gr. 0,3032 di sostanza diedero gr. 0,2378 di H_2O e gr. 0,7289 di CO_2.
II. gr. 0,2868 di sostanza diedero gr. 0,2270 di H_2O e gr. 0,6799 di CO_2.
III. gr. 0,2797 di sostanza diedero gr. 0,2107 di H_2O e gr. 0,6722 di CO_2.
IV. gr. 0,2781 di sostanza diedero gr. 0,2138 di H_2O e gr. 0,6664 di CO_2.
V. gr. 0,2474 di sostanza diedero gr. 0,1847 di H_2O e gr. 0,5851 di CO_2.

Quindi per cento si ha:

	I.	II.	III.	IV.	V.	calcolato per $C_{20}H_{32}O_6$
C	65,56	64,65	65,57	65,35	64,50	65,21
H	8,71	8,78	8,37	8,61	8,29	8,69

Debbo far notare che le sostanze dalle quali ebbi questi risultati oltre che appartenere alle varie frazioni avute precipitando con etere di petrolio la soluzione benzolica, sono anche provenienti da due trattamenti separati di diversa scorza,

Determinai il peso molecolare col metodo crioscopico. Usai per solvente tanto il benzolo come l'acido acetico, però per il primo non riuscii a risultati concordanti, mentre per l'acido acetico, oltre che avere risultati fra loro concordanti, li ebbi tali, che si avvicinano al peso molecolare calcolato.

Certo l'acido acetico nella determinazione di peso molecolare di un glucoside non è il più adatto, perciò mi dovetti assicurare che a freddo era senza azione. A questo scopo versai la soluzione acetica in un'altra soluzione acquosa concentrata di carbonato sodico, in modo di avere reazione alcalina, quindi scaldavo con liquido di Fehling: una volta sola ebbi a notare una leggerissima reazione.

I. gr. 0,1416 di sostanza sciolta in gr. 17,0669 di solvente diedero un abbassamento di 0,09°.

II. gr. 0,0739 di sostanza sciolta in gr. 13,8388 di solvente diedero un abbassamento di 0,06°.

Riferendo le concentrazioni a 100 parti in peso di solvente si ha:

	Concentrazione	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,8296	0,1084	357
II.	0,5340	0,1123	343

p. m. calcolato per $C_{20}H_{32}O_6 = 368$

Le determinazioni di glucosio fatte scaldando per molte ore con alcool acido al 2 per cento il glucoside, mi hanno dato in numerose determinazioni numeri molto discordi fra loro e tali da non arrivare ad alcun risultato concludente.

Anche Jukna ha osservato la grande difficoltà con la quale si separano le ultime porzioni di glucosio dalla condurangina Vulpius.

Condurangina solubile.

La condurangina solubile quale la si ottiene dall' evaporazione della soluzione acquosa è una sostanza insipida, il color giallastro

La purificai sciogliendola nell'alcool assoluto filtrando ed evaporando la soluzione riprendendo poscia il residuo con benzol dove non si discioglie, asciugando a 105° prima, e poi nel vuoto sull'acido solforico. Così avuta fonde a 134° ed è completamente solubile nell'acqua.

All'analisi :

I. gr. 0,3022 di sostanza diedero gr. 0,2063 di H_2O e gr. 0,6407 di CO_2.

II. gr. 0,2676 di sostanza diedero gr. 0,1787 di H_2O e gr. 0,5672 di CO_2.

III. gr. 0,2409 di sostanza diedero gr. 0,1642 di H_2O e gr. 0,5262 di CO_2.

Per cento dunque si ha :

	trovato			calcolato per $C_{18}H_{28}O_7$
	I.	II.	III.	
C	58,17	57,81	57,30	57,86
H	7,58	7,42	7,57	7,86

Anche per questa condurangina il prodotto analizzato proviene da due estrazioni diverse fatte su diversa scorza.

Provai anche per questa a determinare il peso molecolare col metodo crioscopico senza riuscirvi ; perchè dei due solventi che potevo usare, il benzol non la scioglie quasi, e l'acido acetico dà risultati fra loro molto discordi. Probabilmente perche avviene una scissione nella molecola, come potei constatare alla riduzione del liquido di Fehling dopo alcalinizzato con carbonato sodico. Del resto data la formola $C_{18}H_{28}O_7$ la determinazione del peso molecolare non sarebbe sufficiente a far differenziare l' una dall' altra condurangina essendo 356 per l'una e 368 per l'altra.

Entrambe le due condurangine per ebollizione cogli acidi danno una sostanza peciosa bruna insolubile in acqua, la quale però sembra non essere il solo prodotto di scomposizione del glucoside perchè nella soluzione acquosa resta col glucosio una sostanza che passa con esso attraverso le membrane, quando si dializza il prodotto della scomposizione; e che non precipita con acetato basico di piombo.

Le reazioni generali dei due glucosidi già accennate da Vulpius

e da Georg Jukna sono comuni a entrambi con poche differenze di intensità appena notabili e che non hanno molta importanza.

Col reattivo di Fröhde la soluzione acquosa di condurangina solubile dà una colorazione verdastra poi dopo un po' di tempo si vedono dei fiocchi verdi nel liquido. La condurangina insolubile sospesa in acqua invece non dà reazione, o dà appenna un ingiallimento come col solo acido solforico.

In complesso dunque dai risultati ora esposti mi pare si debba ammettere la diversità delle due porzioni costituenti la condurangina di Vulpius fin quì ritenute due modificazioni di una stessa sostanza. Quanto poi alle relazioni fra condurangine o vincetoxine parmi poter affermare ehe prestando fiducia alle analisi del Tanret per le ultime deve ritenersi si tratti di composti completamente diversi benchè analoghi e per caratteri e per alcune reazioni. Vi ha però da osservare che per *sostanze analoghe* o *identiche* alle condurangine quali sono le vincetoxine non possono ritenersi sufficienti così poche analisi (tre in tutto) quante ne fece il Tanret, e per di più molto discordi fra loro.

Appena avrò tempo e materiale a mia disposizione conto di ritornare su questo argomento.

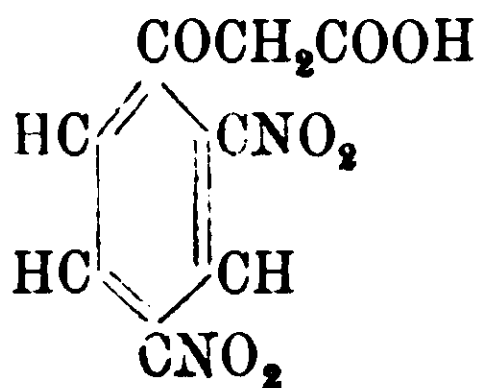
Bergamo. Laboratorio di Chim. Gen. del R. Istituto Tecnico. Luglio 1891.

Sull' acido ortoparadinitrofenilglicolico ;

nota di LEONARDO PRATESI.

(*Giunta il 17 febbrajo 1892*).

Nella notizia pubblicata a pag. 402 di questa Gazzetta Anno 1891, (vol. XXI, parte II), indicai che se nella nitrazione dell'acido fenilglicolico $C_6H_5OCH_2COOH$ si impiega acido nitrico della densità di 48° Bé, si ottiene l'acido o-p-dinitrofenilglicolico

```
        COCH2COOH
   HC//    \CNO2
     |      ||
   HC\\    /CH
        CNO2
```

La preparazione è semplicissima. A 82 cc. d' acido nitrico, ben raffreddato con miscuglio di neve e sale, si aggiungono poco alla volta 25 gr. d'acido fenilglicolico. La reazione è violenta. Diluendo il liquido con 2 o 3 volumi d' acqua e strofinando le pareti del recipiente con una bacchetta, cristallizza abbondantemente un corpo bianco che si raccoglie alla tromba, si lava con acqua e si cristallizza dall'alcool. L'acido che cristallizza si trova mescolato con una piccola quantità del suo etere etilico del quale si purifica sciogliendolo in ammoniaca e precipitando con acido cloridrico la soluzione filtrata. Si ricristallizza dall'acqua bollente

Cristallizza in grandi prismi leggermente colorati in verde citrino, ma che si possono avere del tutto scolorati. Fonde a 147-148°, sott'acqua però verso 86°.

Poco solubile nell'acqua fredda; 1 parte in 353 p. d'acqua a 21°. Più solubile nella bollente.

Alquanto solubile nell'alcool freddo, più nel bollente.

Quasi insolubile nella benzina.

Alquanto solubile nell'acido acetico e nell'etere.

I. da gr. 0,3804 di una prima frazione fusibile a 145-146° ottenuta dalla sola cristallizzazione nell'alcool e perciò probabilmente mescolata con una piccola quantità del suo etere etilico si ebbero gr. 0,0898 d'acqua e gr. 0,5534 d'anidride carbonica.

II. da gr. 0,3637 di una frazione fusibile a 147-148° si ebbero gr. 0,0850 d'acqua e gr. 0,5271 d'anidride carbonica.

III. da gr. 0,3741 della frazione I si ebbero cc. 37,3 d'azoto a 22° e a 758^{mm},8.

Quindi :

	calcolato per $C_6H_3 \begin{cases} (NO_2)_2 \\ OCH_2COOH \end{cases}$	trovato % I.	II.	III.
C	39,67 %	39,68	39,53	—
H	2,48 »	2,62	2,60	—
N	11,57 »	—	—	11,57
O	46,28 »	—	—	—
	100,00			

La sua costituzione è dimostrata dal modo nel quale si comporta colla potassa caustica :

Si aggiungono gr. 2 dell'acido ad una soluzione di potassa fatta con 3 gr. di potassa caustica ordinaria e 12 gr. d'acqua e si evapora il tutto all' ebollizione fin quasi a secco, badando a che la massa non s'imbruni; si scioglie in acqua e si precipita con acido cloridrico. Il precipitato, lavato, seccato e cristallizzato dalla benzina ha tutti i caratteri dell'o-p-dinitrofenole fusibile a 113-114°.

Gr. 0,4221 diedero cc. 57,7 d'azoto a 21° e a 760 mm., cioè il 15,38 % d'azoto. La teoria richiede pel dinitrofenole il 15,22 %.

E poichè l'acido fenilglicolico e i suoi analoghi subiscono colla potassa la saponificazione normale [1], resta dimostrata la costituzione di quest'acido dinitrofenilglicolico.

Il *sale ammoniacale* $C_8H_5N_2O_7NH_4$, $^1/_2$ H_2O si ottenne saturando l' acido con ammoniaca e cristallizzando dall' acqua. È in tavole quasi scolorate, solubilissimo nell'acqua.

Nel vuoto secco perde lentamente di peso; dopo un mese gr. 1,2092 del sale seccato all'aria avevano perduto gr. 0,0199 cioè 1,65 %. Seccato alla stufa ad acqua continuò a perdere di peso con evidente decomposizione come risulta dall' analisi N. IV. La decomposizione è avanzatissima a 110-115°.

I. gr. 0,3358 del sale seccato all'aria diedero gr. 0,1166 d'acqua e gr. 0,4430 d'anidride carbonica.
II. gr. 0,3066 diedero cc. 40,6 d'azoto a 753^{mm},4 e a 18°,5.
III. gr. 0,2937 del sale che nel vuoto aveva perduto 1,65 % di peso, diedero gr. 0,1010 d'acqua e gr. 0,3938 d'anidride carbonica.
IV. gr. 0,3310 del sale che alla stufa ad acqua aveva perduto 3,74 % di peso diedero gr. 0.0994 d' acqua e gr. 0,4612 di anidride carbonica.

Quindi :

[1] V. la nota in fine.

	calcolato per $C_8H_5N_2O_7NH_4$ $^1/_2$ H_2O	trovato % I.	II.	III.	IV.
C	35,82 %	35,97	—	36,56 (1)	38,00 (2)
H	3,73 „	3,86	—	3,82	3,34
N	15,67 „	—	15,45	—	—
O	44,77 „	—	—	—	—
	99,99				

Il *sale potassico* $C_8H_5N_2O_7K$, $^1/_2$ H_2O fu ottenuto saturando l' acido con carbonato potassico e cristallizzando due volte dall'acqua. È quasi scolorato, solubilissimo nell'acqua.

Gr. 1,6068 del sale seccato all'aria perderono a 107° gr. 0,0532. A questa temperatura il sale si ingiallisce; a temperatura più elevata la perdita di peso continua con evidente decomposizione. Scaldato rapidamente deflagra.

Per determinare il potassio si mescolarono gr. 0,7401 del sale seccato all'aria con 4 volte circa di solfato ammonico e si calcinò con precauzione, aggiungendo altro solfato sino a costanza di peso. Si ebbero gr. 0,2244 di solfato potassico.

	calcolato per $C_8H_5N_2O_7K$, $^1/_2$ H_2O		trovato %
H_2O	3,11 %	a 107°	3,31
K	13,49 „		13,59

Il *sale sodico* $C_8H_5N_2O_7Na$, H_2O si ottiene come il sale potassico. È pure solubilissimo nell'acqua; deflagra col riscaldamento.

I. gr. 0,5324 seccati all'aria perderono a 125° gr. 0,0346.

II. „ 0,6274 „ „ „ „ „ 0,0408.

La determinazione del sodio fu fatta come quella del potassio nel sale precedente.

III. Da gr. 0,5866 del sale seccato a 125° si ebbero gr. 0,1595 di solfato sodico.

(1) Questi numeri si accordano sufficientemente con un composto della formola $C_8H_5N_2O_7$. NH_4, $^1/_2$ H_2O che avesse perduto 1,65 % d' acqua, poichè tal composto contiene C = 36,42, H = 3,61.

(2) Questi risultati dimostrano l'alterazione, poichè il sale anidro deve contenere C = 37,07, H = 3,47.

	calcolato per $C_8H_5N_2O_7Na$, H_2O	trovato % I.	II.
H_2O	6,38 %	6,50	6,50
	e calcolato per $C_8H_5N_2O_7Na$	III.	
Na	8,71 %	8,81	

Il *sale di bario* $(C_8H_5N_2O_7)_2Ba$, 3 ½ H_2O, si ottiene riscaldando la soluzione acqnosa dell' acido con carbonato baritico e filtrando il liquido bollente. Cristallizza in foglietto che ingialliscono facilmente. Poco solubile nell' acqua fredda, alquanto nella bollente. Deflagra col riscaldamento.

I. gr. 2,0500 del sale seccato all' aria perderono alla stufa ad acqua gr. 0,1982. A temperatura più elevata si decompone, la decomposizione è avanzatissima a 125°.

II. gr. 1,4995 del sale seccato all'aria, trattati con acido solforico diedero gr. 0,5063 di solfato baritico.

III. gr. 1,8528 del sale seccato alla stufa ad acqua diedero gr. 0,6920 di solfato baritico.

	calcolato per $C_{16}H_{10}N_4O_{14}Ba$, 3 ½ H_2O	trovato % I.	II.	III.
H_2O	9,24 %	9,67	—	—
Ba	20,08	—	19,85	—
	e per $C_{16}H_{10}N_4O_{14}Ba$			
Ba	22,13	—	—	21,96

Il *sale di rame* $(C_8H_5N_2O_7)_2Cu$, $5H_2O$ fu preparato trattando il sale ammoniacale con solfato di rame. È un precipitato azzurro verdastro quasi insolubile nell' acqua fredda, poco solubile nella bollente. All' ebollizione la soluzione si decompone leggermente. Deflagra col riscaldamento.

I. gr. 0,3711 del sale seccato all'aria perderono a 125° gr. 0,0504.

II. gr. 0,3256 del sale seccato all'aria diedero gr. 0,0974 d'acqua e gr. 0,3620 d'anidride carbonica.

III. gr. 0,9997 del sale seccato all' aria si sciolsero in acqua acidulata con acido solforico e si precipitò il rame coll' idrogeno solforato. Col metodo di Rose si ebbero gr. 0,1253 di solfuro ramoso.

IV. gr. 0,2751 del sale seccato a 125⁰ diedero gr. 0,0518 d'acqua e gr. 0,3510 d'anidride carbonica.

	calcolato per $C_{16}H_{10}N_4O_{14}Cu$, $5H_2O$	trovato % I.	II.	III.
C	30,23	—	30,32	—
H	3,15	—	3,32	—
N	8,81	—	—	—
O	47,86	—	—	—
Cu	9,95	—	—	10,00
	100,00			
Acqua di cristallizzaz.	14,17	13,58	—	—
	e per $C_{16}H_{10}N_4O_{14}Cu$		IV.	
C	35,22	—	34,80	—
H	1,83	—	2,09	—

Il *sale d'argento* $C_8H_5N_2O_7Ag$, si ottenne dal sale ammoniacale precipitandolo con nitrato d'argento. Cristallino, poco solubile nell'acqua fredda. Deflagra col rapido riscaldamento.

Gr. 0,7466 del sale seccato nel vuoto diedero per calcinazione condotta lentissimamente gr. 0,2299 d'argento.

	calcolato per $C_8H_5N_2O_7Ag$	trovato %
Ag	30,89	30,79

Etere etilico $C_8H_5N_2O_7 . C_2H_5$. Come già fu accennato l' etere si ottiene facilmente per semplice riscaldamento dell'acido coll'alcool etilico; si ha però un rendimento maggiore se si lascia per 24 ore l'acido in contatto con alcool etilico saturo di acido cloridrico. Si separa aggiungendo acqua, e si cristallizza dall'alcool.

È bianco, cristallino, poco solubile nell' alcool freddo. Fonde a 77-78⁰.

I. gr. 0,4261 diedero gr. 0,1484 d'acqua e gr. 0,6933 di anidride carbonica.

II. gr. 0,4466 diedero cc. 40 di azoto a 20⁰ e a 749^{mm},19.

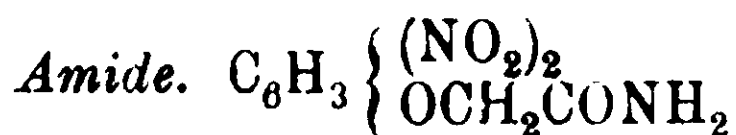
	calcolato per $C_8H_5N_2O_7 . C_2H_5$	trovato % I.	II.
C	44,44	44,37	—
H	3,70	3,87	—
N	10,37	—	10,33
O	41,48		
	99,99		

Etere metilico $C_8H_5N_2O_7CH_3$. Si forma quasi colla stessa facilità colla quale si forma l'etere etilico. Si prepara analogamente coll'acido e l'alcool metilico. È cristallino e fonde a 73°.

I. gr. 0,3736 diedero gr. 0,1120 d'acqua e gr. 0,5760 d'anidride carbonica.

II. gr. 0,4230 diedero cc. 39,5 d'azoto a 17° e a 756^{mm},6.

	calcolato per $C_8H_5N_2O_7CH_3$	trovato % I.	II.
C	42,19	42,05	—
H	3,12	3,30	—
N	10,94	—	10,99
O	43,75		
	100,00		

Amide. $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (NO_2)_2 \\ OCH_2CONH_2 \end{array} \right.$

Tanto l' etere metilico quanto l' etilico lasciati per 24 ore in contatto con ammoniaca acquosa concentratissima danno un corpo insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool freddo e meno nell'etere, alquanto solubile nell'alcool bollente.

Purificato con cristallizzazioni dall' alcool, forma aghi bianchi, fusibili a 182-184°.

I. gr. 0,2566 diedero gr. 0,3756 d'anidride carbonica; la determinazione dell'acqua andò perduta.

II. gr. 0,3437 di altra frazione ulteriormente purificata diedero gr. 0,0960 d'acqua e gr. 0,5029 d'anidride carbonica.

	calcolato per $C_8H_7N_3O_6$	trovato % I.	II.
C	39,83	39,92	39,90
H	2,90	—	3,10
N	17,43	—	—
O	39,83	—	—
	99,99		

Coll'acido nitroso dà l'acido o-p-dinitrofenilglicolico.

Nota. Mi assicurai che l' acido fenilglicolico ed i suoi analoghi subiscono colla potassa la saponificazione normale studiando gli acidi *fenilglicolico*, *paracresolglicolico*, *timolglicolico*, *salicilglicolico*, *resorcindiacetico* e gli acidi *orto* e *para- nitrofenilglicolici.*

Pei primi cinque acidi la saponificazione avviene fondendoli con potassa. Le proporzioni furono le seguenti : acido parte 1, potassa p. 4, acqua p. 1. Dopo la fusione la massa veniva sciolta in acqua e addizionata con acido cloridrico. Si separava meccanicamente la porzione del fenole fattasi insolubile, il resto con estrazioni coll' etere. I prodotti furono caratterizzati o coi punti di fusione o coll'analisi.

Se non si protrae troppo il riscaldamento, si ottengono i fenoli quasi nella quantità teorica, il che però non si verificò per l'acido timolglicolico e per l'acido resorcindiacetico. Se troppo si riscalda, i gruppi laterali vengono ossidati.

Sugli acidi orto e para nitrofenilglicolici la potassa agisce molto più facilmente. Un miscuglio di 2 p. dell' acido, con 3 p. di potassa e 12 parti d'acqua evaporato a secco a bagno d'olio e mantenuto alla temperatura di 140° per circa 1 ora, dà una massa dalla cui soluzione, per aggiunte di acido cloridrico, si ottiene abbondantemente dell'ortonitrofenole o del paranitrofenole. Sul modo di comportarsi colla potassa dell'acido metanitrofenilglicolico parlerò un'altra volta. Come già si è notato al principio del presente lavoro l'acido o-p-dinitrofenilglicolico si decompone anche più facilmente.

La facilità colla quale si saponificano questi nitroderivati, spiega

come il metodo di Giacosa ([1]) non si possa applicare alla preparazione degli acidi nitrofenilglicolici senza modificare le proporzioni dei reagenti. Nelle mie ricerche trovai che gli acidi mononitrofenilglicolici si preparano facilmente scaldando per qualche ora, a bagno maria, un miscuglio del mononitrofenole coll' acido monocloracetico ed una quantità di soda caustica di poco superiore a quella che è necessaria per dare fenato e cloroacetato. Così adoperai per 5 gr. del nitrofenole gr. 3,5 di acido monocloracetico, gr. 11 di soda caustica a 34° Bé e circa 11 gr. d'acqua; scaldai per circa due ore a b. m. aggiungendo l' acqua a misura che si evaporava. Diluendo con alcuni volumi d'acqua e precipitando con acido cloridrico ottenni l'acido nitrofenilglicolico.

Napoli. Gennajo 1892.

Nuovi studî sulla reazione tra l' acido nitrico ed i metalli;

nota Iª di C. MONTEMARTINI.

(Giunta il 15 marzo 1892).

Dopo avere in un precedente lavoro determinati i prodotti della reazione tra l' acido nitrico e lo zinco ([2]), estesi le mie ricerche ad altri metalli per conoscere se anche per questi sussistono le stesse leggi trovate per lo zinco. Siccome per lo zinco trovai come principale conclusione che nella produzione dei fenomeni di riduzione dell'acido nitrico interviene l'acqua, così cominciai la nuova serie di ricerche con quei metalli che, secondo l' antica classificazione di Thènard modificata da Regnault, stanno nello stesso gruppo collo zinco riguardo all'attitudine colla quale decompongono l'acqua. In questa nota riferisco i risultati avuti col cadmio, ferro, nickel e cobalto; in successive note verrò poi ad esporre quelli ottenuti con vari metalli dei singoli gruppi dell'accennata classificazione.

([1]) Questa Gazzetta **9**, 471.
([2]) Memorie R. Acc. delle Scienze di Torino. Seduta 3 gennaio 1892.

I metodi di esperienza e di analisi tenuti tanto in questo lavoro, come in quelli che seguiranno, sono quelli da me già descritti nella memoria sullo zinco [1]; mi limiterò quindi ad avvisare le modificazioni quando ne verranno introdotte. *Noto poi che tutte le leggi trovate si intendono valide solo quando il metallo è in presenza di un eccesso d'acido, giacchè ho sempre impiegato una quantità di acido almeno venti volte superiore a quella richiesta dalla semplice soluzione del metallo.* In tal modo si è sicuri di studiare la reazione tra l'acido ed il metallo fuori dalle influenze dovute a formazione di nitrati basici ad a riduzione di nitrati.

Cadmio.

Il metallo fu impiegato in pezzi cilindrici tagliati da una spranghetta precedentemente fusa. La temperatura a cui furono eseguite tutte le esperienze è di 8°. Quelle per la determinazione dell'ammoniaca sono riunite nel seguente prospetto in cui il simbolo HNO_3 indica il grado di concentrazione dell'acido nitrico, P il peso in grammi del cadmio, NH_3 l'ammoniaca trovata, ed M la media dei valori NH_3/P cioè dell'ammoniaca svolta da un grammo di cadmio.

N. d'Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1		0,6738	0,00163	0,00242	
2	1,95	0,5498	0,00156	0,00284	0,00239
3		0,8892	0.00170	0,00192	
4		1,2448	0,00489	0.00393	
5	27,50	1.3362	0,00653	0,00488	0,00419
6		1,2062	0,00475	0,00394	
7		0,9221	0.00124	0,00135	
8	47,00	1,0947	0.00156	0,00143	0,00139
9		1,1634	0,00163	0,00140	

[1] La cennata memoria è stata inviata per la riproduzione alla Direzione di questo giornale in data 26 marzo 1892.

Da questi risultati appare che, come per lo zinco, l'ammoniaca presenta un massimo per soluzioni concentrate.

Gli altri prodotti furono determinati tutti con quattro sole esperienze fatte con un acido al titolo 27,5 per cento.

I dati relativi all'acido nitroso ed al biossido d' azoto sono indicati dalle cifre :

N. d' Esp.	P	HNO_2 trovato	HNO_2 calcolato per 1 gr. Cd	NO peso trovato	NO peso riferito 1 gr. Cd	NO volume riferito 1 gr. Cd
13	1, 2551	0, 20733	0, 16519	0, 0233	0, 0186	13,82 cc.
14	1, 5200	0, 24525	0, 16135	0, 0388	0, 0255	19,01 „
15	1, 4131	0, 21516	0, 15226	0, 0342	0, 0242	18,02 „
16	1, 2911	0, 20162	0, 15616	0, 0226	0, 0175	12,03 „
			0, 15874		0, 0216	

Nel quadro sono date le medie dei pesi di acido nitroso e biossido d'azoto riferiti ad 1 grammo di cadmio.

I risultati per i rimanenti gas si hanno da quest' altro prospetto :

N. d' Esp.	Volume trovato	volume gas riferito 1 gr. Cd totale	N_2O	N
13	19,96	15,90	15,07	0,83
14	25,91	17,04	16,15	0,89
15	23,50	16,63	15,90	0,73
16	22,03	17,06	16,50	0,56
			15,90	0,75

Se si assorbe il biossido di azoto, il gas che si svolge resta quasi

esclusivamente costituito (per una soluzione al 27,5 % di HNO_3) da protossido di azoto.

Ferro.

Adoperai del ferro in fili. Determinai l'ammoniaca per parecchie concentrazioni perchè da alcune esperienze preliminari mi ero accorto che non si verificavano le asserzioni di Scheurer e Kestner (1) e che questo metallo si comportava un po' diversamente dallo zinco.

La seguente tavola dà i risultati delle esperienze che furono eseguite alla temperatura di 8°.

N. d' Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1		0,5030	0,02878	0,05722	
2		0,5013	0,02980	0,05944	
3	0, 10	0,5013	0,02748	0,05482	0,05709
4		0,4951	0,02816	0,05689	
5		0,5000	0,03189	0,06396	
6	0, 12	0,5000	0,03125	0,06250	0,06363
7		0,5000	0,03221	0,06442	
8		0,9978	0,06942	0,06957	
9		0,9950	0,06928	0,06963	
10	0, 98	0,9840	0,06857	0,06969	0,06951
11		0,9930	0,06903	0,06916	
12		0,9479	0,06080	0,06414	
13	3, 82	0,9731	0,06623	0,06806	0,06671
14		1,0000	0,06793	0,06793	

(1) Ann. de Chim. et de Phys. [3] LV, 330.

N. d' Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
15	8, 76	0,0011	0,06641	0,06633	0,06635
16		0,9561	0,06346	0,06638	
17		1,0031	0,06642	0,06622	
18		1,0011	0,06655	0,06648	
19	21, 00	0,9990	0,05697	0,05703	0,05602
20		0,9963	0,05516	0,05537	
21		1,0000	0,05573	0,05573	
22	30, 05	0,9828	0,05168	0,05259	0,05263
23		0,9991	0,05243	0,05260	
24		0,9760	0,05098	0,05223	
25		0,9590	0,05094	0,05312	
26	38, 51	0,9951	0,03551	0,03565	0,03496
27		0,9971	0,03334	0,03344	
28		0,9921	0,03423	0,03450	
29		0,9988	0,03622	0,03626	
30	42, 82	0,9732	0,02079	0,02136	0,02190
31		0,9880	0,02214	0,02240	
32		0,9421	0,02047	0,02173	
33		0,9970	0,02206	0,02213	
34	44, 95	0,9970	0,00351	0,00352	0,00369
35		0,9810	0,00433	0,00441	
36		0,9871	0,00273	0,00277	
37		0,9692	0,00394	0,00406	

N. d' Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
38	48, 91	0,9819	0,00174	0,00177	0,00226
39		0,9921	0,00138	0,00139	
40		0,9932	0,00312	0,00314	
41		0,9832	0,00270	0,00274	
42	52, 00	0,9990	0,00532	0,00533	0,00511
43		0,9970	0,00500	0,00502	
44		0,9994	0,00461	0,00461	
45		0,9950	0,00415	0,00417	
46		0,9180	0,00521	0,00568	
47		0,8861	0,00518	0,00584	

L'ammoniaca presenta un massimo per soluzioni di acido nitrico della concentrazione di circa uno per cento; al crescere della concentrazione essa decresce sulle prime molto lentamente e poi rapidissimamente per soluzioni acide al 40 $^0/_0$ circa. Pare presenti un massimo verso il 49 $^0/_0$, ma non ho potuto fare esperienze oltre il 52 $^0/_0$ perchè esse sono disturbate dai fenomeni di passività. Contrariamente alle esperienze di Scheurer e Kestner si ha formazione di ammoniaca anche per soluzioni a titolo superiore al 15 $^0/_0$.

Parrebbe di dovere attribuire la grande quantità di ammoniaca che si ha colle soluzioni diluite, alla produzione di ammoniaca osservata da Kuhlmann [1] nell'ossidazione dell'ossido ferroso coll'acido nitroso o col nitrico, ma non ho potuto verificare tale produzione per un sale ferroso ed acido nitroso in varie condizioni di diluizione, e poi il nickel ed il cobalto presentano, come si vedrà più avanti, pure una quantità notevole di ammoniaca per soluzioni diluite.

La ricerca degli altri prodotti di riduzione fu fatta solo per la soluzione di HNO_3 al 27,5 $^0/_0$; siccome però il ferro può dare sali

(1) Ann. de Chim. et de Phys. [3] XX, 223.

con gradi di ossidazione diversi, per dare i risultati delle esperienze bisogna definire se il ferro sciogliendosi nell' acido nitrico passa prima allo stato di sale ferroso, e se essp poscia si converte *completamente* in sale ferrico durante l'esperienza. È importante decidere queste questioni perchè pei procedimenti analitici usati si potrebbe, quando si fa la titolazione col permanganato potassico, dosare del sale ferroso per acido nitroso, e parte del biossido di azoto potrebbe essere considerato come prodotto dell' azione dell'acido nitrico sul ferro e dipendere in realtà dall' ossidazione del sale ferroso operata dall' acido nitrico. Vari sono i criteri che mi inducono ad ammettere che il ferro sia disciolto allo stato di sale ferroso ed in seguito ossidato. Innanzi tutto la colorazione del liquido acido appena terminata la soluzione del metallo, colorazione che tende leggermente a cambiare di tinta durante l'azione della corrente di anidride carbonica che esporta i gas dall' apparecchio in cui la reazione si compie (1). Oltre questo criterio vi sono poi quantità di ammoniaca trovata di poco diverse da quelle trovate pel nickel e cobalto che agiscono quì solo come bivalenti; la quantità grande di biossido d' azoto avutasi sempre in confronto al nickel ed al cobalto. Questa conclusione è contraria alle citate esperienze di Scheurer e Kestner, secondo le quali per soluzioni di acido nitrico a titolo superiore al 15 $^0/_0$ il ferro si scioglierebbe dando solo nitrato ferrico; giova però avvertire che i citati autori non precisano la temperatura alla quale furono fatte le loro prove, e poi dalla descrizione loro risulta che essi esperimentarono con quantità di acido non superiori a quelle richieste per la soluzione del metallo.

Il ferro che si scioglie allo stato di sale ferroso non è interamente convertito in sale ferrico nella durata dell' esperienza; lo mostra la quantità di biossido d'azoto che, come si vedrà, è inferiore a quella richiesta dall' equazione:

$$6Fe(NO_3)_2 + 8HNO_3 = 3Fe_2(NO_3)_6 + 2NO + 4H_2O \quad \ldots.. (\alpha)$$

(1) Con soluzioni di HNO_3 a titolo superiore al 27,5 $^0/_0$ si ha una reazione più viva, dalla superficie del metallo partono delle strisce brune che nel liquido acido scompaiono risolvendosi in gas. Questo fenomeno è dovuto all' ossidazione del sale ferroso operata dall'acido nitroso che si genera per la reazione.

Mi riservo di pubblicare alcune osservazioni da me fatte sull' ossidazione dei sali ferrosi coll' acido nitrico, per ora mi limito ad accennare come essa non sia istantanea anche per soluzioni abbastanza concentrate, e come con esperienze dirette ho trovato che nel corso di mezz'ora (durata delle determinazioni gassose da me eseguite) alla temperatura di 8^0 ben poco di sale ferroso si ossida in una soluzione al 27,5 $^0/_0$ di acido nitrico.

Quando però ad esperienza finita si tratta la soluzione acida col permanganato potassico non si dosa acido nitroso, ma solo il sale ferroso rimasto in essa perchè di acido nitroso non ve ne può essere. Invero esperienze del prof. Piccini ([1]) mostrano come in soluzione neutra i nitriti ossidino prontamente i sali ferrosi, ed io ho trovato che la stessa prontezza di reazione esiste anche in soluzione acida. Ne viene che tutto l'acido nitroso che per la reazione può formarsi deve istantaneamente reagire sul sale ferroso e dare biossido d' azoto, quindi di acido nitroso non se ne può trovare a reazione finita essendovi ancora del ferro allo stato di sale ferroso.

In base a questi fatti riunii nei seguenti due prospetti alcune delle esperienze eseguite colla soluzione di acido nitrico al 27,5 $^0/_0$; in esse furono solo determinati il ferro rimasto allo stato ferroso (trattando ad esperienza finita la soluzione acida con permanganato potassico) ed il biossido d'azoto formatosi durante l'esperienza. Nel primo di questi quadri è data la quantità di ferro impiegata, quella trovata allo stato ferroso e la differenza fra queste due che rappresenta il ferro che nella durata dell'esperienza si convertì in sale ferrico :

N. d'Esp.	Fe impiegato	Fe ferroso	Differenza
48	0, 9420	0, 7749	0. 1671
49	0, 9553	0, 8440	0, 1113
50	0, 9415	0, 7610	0, 1805
51	0, 9527	0, 8485	0, 1042

([1]) Gazzetta chimica italiana, 1881, pag. 267.

Nel secondo quadro oltre le quantità trovate di biossido d'azoto sono registrate altre grandezze il cui significato verrà spiegato in seguito :

N. d'Esp.	NO trovato	NO calcolato	$^3/_2$ NO	NHO_2	HNO_2/Fe
48	0,0692	0,0298	0,0591	0,0926	0,0983
49	0,0549	0,0199	0,0525	0,0822	0,0861
50	0,0696	0,0322	0,0561	0,0879	0,0933
51	0,0550	0,0186	0,0546	0,0855	0,0898
					0,0919

La quantità trovata di biossido d' azoto dipende in parte da acido nitroso, in parte da acido nitrico che ossidarono il sale ferroso. Calcolo per ogni esperienza il biossido d'azoto che si avrebbe se il ferro sotto la colonna *Differenza* (cioè il ferro ridottosi a sale ferrico nella durata dell' esperienza) si fosse tutto ridotto a sale ferrico per l' azione sola dell' acido nitrico in base all' equazione (α). I risultati di questi calcoli sono sotto la colonna *NO calcolato* del soprastante prospetto. — L'eccesso di biossido d' azoto dato dall' esperienza dipende da ciò che parte del ferro fu sovrossidata dall'acido nitroso secondo l'equazione :

$$2Fe(NO_3)_2 + 2HNO_2 + 2HNO_3 = Fe_2(NO_3)_6 + 2NO + 2H_2O \quad .... (\beta)$$

Ora, siccome la stessa quantità di biossido d'azoto è fornita dalla equazione (β) col consumo di $^1/_3$ del ferro richiesto dall'equazione (α), è evidente che $^3/_2$ dell'eccesso del biossido d'azoto rappresenterà il biossido d' azoto corrispondente all' acido nitroso generato dal metallo e consumato istantaneamente dal sale ferroso. Nella soprascritta tavola sotto la colonna $^3/_2$ NO vi è appunto quest'ultima quantità e sotto l' altra colonna HNO_2 sta l' acido nitroso che vi corrisponde; HNO_2/Fe è l' acido nitroso calcolato per un grammo di ferro. Dal confronto della 2ª e 4ª colonna si deduce che ben

poco fu il ferro trasformatosi in sale ferrico per azione dell'acido nitrico, come del resto avevo già sopra detto.

L'analisi dei rimanenti corpi gassosi si desume dalla seguente tavola :

N. d'Esp.	P	Gas trovati cc.	Gas riferiti 1 gr. Fe in cc.		
			totale	N_2O	N
52	0, 9553	13,99	14,64	11,53	3, 11
53	0, 9415	13,87	14,73	12,07	2, 66
54	0, 9437	13,01	13,78	11,39	2, 39
55	0, 9527	13,87	14,56	12,07	2, 49
				11,77	2, 66

L'azoto si presenta in piccola quantità.

Nickel.

Tutte le esperienze, eccetto quelle fatte colla soluzione di acido nitrico al 42,80 $^0/_0$. furono eseguite con metallo ridotto coll'idrogeno dall'ossido ad elevata temperatura. Per la soluzione al 42,80 $^0/_0$ usai del nickel fuso puro datomi da Trommsdorff.

Dalla seguente tavola che racchiude le esperienze fatte alla temperatura di 8^0 per l'ammoniaca si deduce che quì essa, come pel ferro, present un massimo per soluzioni abbastanza diluite.

N. d'Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1		0, 4000	0, 01504	0, 03760	
2	0, 10	0, 4000	0, 01586	0, 03964	0, 03858
3		0, 4000	0, 01540	0, 03849	
4		0, 5000	0, 02359	0. 04718	
5	0, 80	0, 5000	0, 02370	0, 04739	0. 04680
6		0. 5000	0, 02292	0, 04583	
7		1. 2600	0, 05083	0, 04034	
8	27, 60	1, 0507	0, 04210	0, 04004	0, 03984
9		1, 2361	0, 04839	0, 03914	
10		1, 2538	0, 00365	0. 00291	
11	42, 80	1, 7131	0, 00706	0. 00412	0, 00329
12		1, 3242	0, 00376	0, 00284	

Le determinazioni degli altri prodotti di riduzione furono fatte con un grammo di metallo e colla soluzione di HNO_3 al 27,5 $^0/_0$. Per abbreviare la durata dell' esperienza si elevò la temperatura a 25^0; si ebbero solo tracce di biossido d' azoto, tutto quello che si formò nelle quattro esperienze quì riferite sommava a gr. 0,0070.

N. d' Esp.	HNO_2	Gas ottenuti in cc.		
		totale	N_2O	N
13	0, 01655	22. 04	20, 67	1, 37
14	0, 01354	23. 35	22, 30	1, 05
15	0, 01309	21. 59	19, 89	1, 70
16	0, 01354	22, 99	20, 74	2, 25
	0, 01418		20, 90	1, 59

L' acido nitroso è poco ed anche l' azoto compare in piccola quantità.

Cobalto.

Si impiegò sempre cobalto ridotto al color bianco dall' ossalato coll' idrogeno, eccetto che per la soluzione nitrica al 42,80 $^0/_0$ in cui si impiegarono listerelle di lamina di cobalto elettrolitico fornitomi da Kahlbaum.

Il seguente prospetto riassumente i dati trovati per l'ammoniaca, alla temperatura di 8^0, mostra che qui pure essa ammette un massimo per soluzioni diluite.

N. d'Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1		0, 4000	0, 01990	0, 04975	
2	0, 10	0, 4000	0, 01916	0, 04789	0, 05024
3		0, 4000	0, 02022	0, 05055	
4		0, 4000	0, 02111	0, 05277	
5		0, 9968	0, 06137	0, 06157	
6	1, 96	0, 9872	0, 06080	0, 06159	0, 06209
7		0, 9711	0, 06130	0, 06312	
8		1, 0162	0, 05835	0, 05742	
9	27, 60	1, 0310	0, 5122	0, 04968	0, 05396
10		1, 0891	0, 05967	0, 05478	
11		1, 2550	0, 02465	0, 01964	
12	42, 80	1, 2201	0, 02157	0, 01768	0, 01839
13		1, 2758	0, 02277	0, 01785	

Le esperienze pei restanti prodotti furono solo fatte per la soluzione al 27,5 $^0/_0$ e ad una temperatura di 25^0 per accelerare la

reazione. Si impiegò sempre un grammo di metallo; come pel nickel si hanno solo tracce di biossido d'azoto.

N. d'Esp.	HNO_2	Gas ottenuti in cc.		
		totale	N_2O	N
14	0, 01444	39, 02	27, 45	11, 57
15	0, 01650	35, 96	25, 86	10, 10
16	0, 01715	33, 52	23, 87	9, 55
17	0, 01680	36, 64	26, 16	10, 48
	0, 01622		25, 85	10, 42

La quantità di acido nitroso è piccola, però l'azoto a differenza degli altri metalli studiati in questa nota è in quantità piuttosto forte.

Confrontando i risultati delle esperienze eseguite coi metalli cadmio, ferro, nickel, cobalto si vede che essi confermano le osservazioni e le considerazioni fatte a proposito dello studio dell'azione dell'acido nitrico sullo zinco. Infatti anche per questi metalli si può concludere :

1° Lo svolgimento dell' ammoniaca non è limitato solo a soluzioni di acido nitrico diluite.

2° Non si riscontra l' idrossilammina nei prodotti finali della reazione. Dato che questa combinazione si formi, bisogna ammettere che essa sia immediatamente distrutta in seguito alle reazioni secondarie dimostrate per lo zinco.

3° Il biossido d'azoto deve avere sempre un' origine secondaria, con questa differenza che pel cadmio, nickel e cobalto esso deriva unicamente dalla decomposizione dell'acido nitroso, mentre pel ferro oltre che dall'acido nitroso proviene pure dall'ossidazione del sale ferroso operata dall'acido nitrico.

4° Fra i prodotti gassosi della reazione predomina il protossido d'azoto; pel cobalto questo gas è accompagnato da una quantità relativamente grande di azoto.

Passo ad esaminare il valore che possono avere le ipotesi dell'idrogeno nascente e dell 'ossidazione diretta del metallo emesse per spiegare i fenomeni che caratterizzano l'azione dell' acido nitrico sui metalli. — Calcolo per ciò le quantità di idrogeno che sono richieste dalle note equazioni, esprimenti quella teoria, per avere dall' acido nitrico i varii prodotti di riduzione ottenuti per la soluzione al 27,5 $^0/_0$.

Esse sono riunite in questo quadro pel quale non occorrono spiegazioni, e sono calcolate per un grammo dei singoli metalli :

	Cadmio	Ferro	Nickel	Cobalto
per NH_3	0, 00197	0, 02493	0, 01874	0, 02538
» HNO_2	0, 00695	0, 00195	0, 00060	0, 00077
» N_2O	0, 00570	0, 00423	0, 00749	0, 00927
» N	0, 00033	0, 00045	0, 00071	0, 00467
» NO	0, 00216	—	—	—
Somma	0, 01691	0, 03553	0, 02754	0, 04009

Ora le quantità di idrogeno che un grammo di ciascuno di quei tre metalli potrebbe dare, se l'acido nitrico reagisse nel senso di liberare tale gas, sono rispettivamente :

pel	Cadmio	Ferro	Nickel	Cobalto
	0,0179	0,03579	0,03413	0,03413 ,

e si vede subito che pel cobalto la somma dell'idrogeno richiesto per la formazione dei varii prodotti di riduzione è superiore a quella che esso può fornire; per questo metallo resta dunque evidente che non può sussistere l' ipotesi dell' idrogeno nascente. È pertanto logico ammettere che tale ipotesi non debba neppure sussistere per gli altri tre metalli quantunque le *Somme* dell'idrogeno richiesto per la formazione dei prodotti di riduzione sieno inferiori alle quantità che i singoli metalli possono dare. D' altra parte è facile capire come vi devono essere soluzioni di acido nitrico in cui la somma dell'idrogeno richiesto dai prodotti di riduzione sarà maggiore del gas che il metallo può fornire. Così per

esempio pel ferro ciò deve succedere per soluzioni al titolo di circa 2 $^0/_0$ in cui solo l' ammoniaca richiederebbe gr. 0,0327 di idrogeno e si forma ancora acido nitroso come lo prova il coloramento della soluzione, e si ha per di più sviluppo di gas (contrariamente alle ricordate asserzioni di Scheurer e Kestner). Per soluzioni più diluite anche pel cadmio si potrebbe avere una quantità di idrogeno maggiore di quello che il metallo è capace di fornire perchè al crescere della diluizione l'ammoniaca poco varia, mentre variano i gas.

L'ipotesi dell' ossidazione diretta dei metalli (operata dall' acido nitrico) porterebbe agli analoghi incovenienti quando si calcolasse la quantità di metallo richiesta per la formazione dei prodotti di riduzione dell' acido nitrico. L' essere le due ipotesi rappresentate da reazioni stechiometricamente equivalenti mi esonera dal quì sviluppare tale calcolo.

Le difficoltà che si incontrano per eseguire dosamenti di gas nel caso di soluzioni acide diluite mi distolsero dal cercare per ognuno dei quattro metalli, studiati in questa nota, soluzioni tali da darmi la diretta dimostrazione dell'insussistenza delle due ipotesi citate per la spiegazione dell'azione dell'acido nitrico sui metalli e per conseguenza anche dell' ipotesi di Ackwortle ed Armstrong che invoca reazioni secondarie [1]. L'avere trovato due casi (zinco e cobalto) in cui esse non possono reggere e l' avere mostrato la possibilità di trovare per ognuno dei metalli studiati altre simili prove, bastano per distruggerle.

Anche quì si deve dunque concludere che *l'acido nitrico, a differenza degli altri acidi comuni, agisce ossidando e che l'acqua entra in reazione* e questo lo proverò meglio con esperienze sugli altri gruppi di metalli della classificazione di Thénard modificata da Regnault.

Noto da ultimo che l'ammettere che l'acido nitrico agisca ossidando tornerebbe a conferma di quella teoria secondo la quale i fenomeni di passività presentati dal ferro, nickel e cobalto dipenderebbero da una superficiale ossidazione di questi metalli.

Torino, Laboratorio chimico della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.

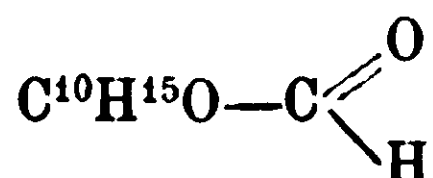
(1) Journ. of the Chem. Soc. 1877, pag. 54.

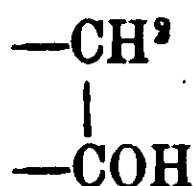
Ricerche sul gruppo della canfora;

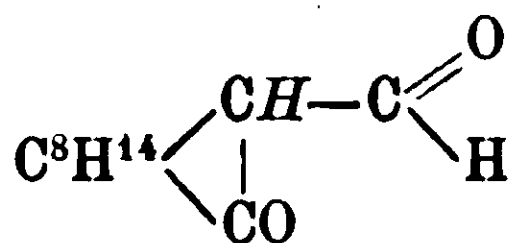
di UGO ALVISI.

(*Giunta l' 8 febbrajo 1892*).

La formazione dell'ossima e quella dell'idrazone hanno dimostrato che nella molecola della canfora è contenuto l'aggruppamento CO, e le recenti esperienze, con le quali L. Claisen [1] riuscì ad ottenere l'aldeide canfocarbonica o la formilcanfora

$$C^{10}H^{15}O-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

oltre che confermano questa presenza del carbonilo, rendono probabile l' aggruppamento

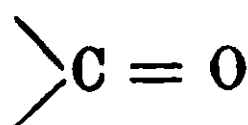
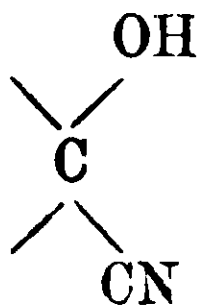
$$\begin{matrix}-CH^2 \\ | \\ -COH\end{matrix}$$

perchè l'acetonaldeide, che si forma,

$$C^8H^{14}\begin{matrix}\diagup CH-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \\ \quad | \\ \diagdown CO\end{matrix}$$

ha una grande facilità a dare composti metallici , risultanti dalla sostituzione dell' idrogeno metinico (stampato in corsivo nella formola) coi metalli.

Si sa che molti composti contenenti l' ossigeno sotto forma di carbonilo , addizionando più o meno facilmente acido cianidrico, dànno le cianidrine per la trasformazione del

$$>C=O$$

nel gruppo

$$\begin{matrix} \diagdown\;\diagup OH \\ C \\ \diagup\;\diagdown CN \end{matrix}$$

(1) Bull. de la Societé chimiq. T. I, serie 3ª, p. 503.

Non essendo finora state eseguite sulla canfora esperienze, che diano a conoscere il suo modo di comportarsi con quest'acido, ho incominciato, per suggerimento del prof. Balbiano, la serie delle ricerche, che intendo proseguire sui composti di questo gruppo, dallo studiare:

I. *Azione dell' acido cianidrico sulla canfora.*

La canfora non reagisce coll' acido cianidrico nelle condizioni seguenti:

1° Si abbandonò alla temperatura ordinaria e in boccia ben tappata una soluzione di canfora nell'acido cianidrico anidro, fatta nel rapporto di gr. 125 di canfora per gr. 28 di acido cianidrico. La canfora è solubilissima in questo acido. Dopo sei giorni il liquido limpido venne sottoposto all'ebollizione per 18 a 20 ore in un apparecchio a ricadere; in seguito, distillato l'acido cianidrico e sottoposto il residuo ad una cristallizzazione frazionata dall' alcole, si riottennero gr. 118 di canfora, di cui ogni frazione fondeva esattamente a 175^0. Tale pure era il punto di fusione di quella piccola porzione di canfora, che si era volatilizzata col vapore dell'acido cianidrico.

2° Una soluzione di gr. 60 di canfora in gr. 11 di acido cianidrico fu chiusa in un tubo di vetro alla lampada e si riscaldò a 60-80^0 per 24 ore. Si distillò in seguito l'acido cianidrico ed il residuo leggermente resinificato si cristallizzò dall' alcole. Si riottenne canfora inalterata.

3° Si tentò di far agire sulla canfora l' acido cianidrico allo stato nascente: perciò una soluzione acquosa alcoolica limpida di canfora e di cianuro potassico puro, fatta ne' rapporti de' rispettivi pesi molecolari, venne addizionata goccia a goccia di acido cloridrico concentrato e continuamente agitata. Si depositò del cloruro potassico. Esaurita l'azione dell'acido cloridrico, si eliminò l'acido cianidrico col riscaldamento e si distillò in seguito l'alcole. Si riebbe tutta la canfora inalterata.

L' addizione dell' acido cianidrico alla canfora e la conseguente formazione della cianidrina avrebbe contribuito sempre più a stabilire nella molecola la presenza del carbonilo, ma la mancanza di questa reazione non è sufficiente per escluderlo, perchè le nostre

cognizioni sul comportamento rispetto all'acido cianidrico de' carbonili, facenti parte di un nucleo chiuso (quale probabilmente è nella canfora) non sono molto avanzate. Anzi uno de' pochi casi studiati, cioè l'azione dell'acido cianidrico sul chinone ordinario (1) ha portato allo stesso risultato negativo.

II. *Ossidazione dell' α-dibromocanfora.*

L' ossidazione della monobromocanfora e delle due clorocanfore isomere, col permanganato di potassio in soluzione alcalina dà allo incirca la quantità teorica di acido canforico, ed anche operando su quantità di composto bromurato maggiori di quelle adoperate dal Balbiano (2), si ha lo stesso rendimento. Infatti da gr. 100 di monobromocanfora, fatti reagire con la quantità calcolata di permanganato potassico in soluzione alcalina, ottenni gr. 80 (teorico = 86) di acido canforico, che, purificati per diverse cristallizzazioni dall' acqua, mi resero gr. 60 di acido canforico puro fondente a 181°.

Era di un certo interesse il completare queste ricerche, estendendole agli altri isomeri della bromocanfora comune e specialmente all'isomero che si ottiene mediante l'acido ipobromoso. Ma per quanto mi sia adoperato, non sono riuscito ad ottenere la monobromocanfora descritta dal Cazeneuve (3). Agitando della canfora, in quantità minore della calcolata, con una soluzione concentrata di acido ipobromoso, che io aveva ottenuto facendo assorbire 25 cc. di bromo da 250 cc. di acqua ove era sospeso l' ossido di mercurio di recente precipitato, avvengono i fenomeni descritti da questo chimico: la canfora si liquidifica e la massa, appena tolto il liquido sopranuotante, diventata solida con grande svolgimento di calore, lavata con acqua e trattata in seguito come il Cazeneuve indica, presenta un punto di fusione vicino a 144°; ma, depurata per cristallizzazione dall'alcole e dal cloroformio, il punto di fusione si eleva e la quantità di bromo contenutavi raggiunge appena il 6 all'11 %.

(1) Ann. der Chem. vol. CCX, p. 143.

(2) Gazz. chim. vol XVII, p. 242.

(3) Bull. de la Société chimiq. T. II, serie 3ª, p. 712.

Tentai perciò l'ossidazione dell'α-dibromocanfora nella speranza di poter arrivare ad un acido bromocanforico, nel caso che i due atomi di bromo fossero stati legati ad atomi differenti di carbonio. Saggi preliminari mi dimostrarono subito che era necessario far agire il permanganato potassico in un liquido fortemente alcalino ed all'ebollizione, se no l'ossidazione non avveniva; e, sapendo dalle ricerche di R. Schiff (1) e di I. Kachler e Spitzer (2) che l'α-dibromocanfora, riscaldata con soluzione alcoolica d'idrato potassico, dà monobromocanfora fusibile a 76°, ho voluto provare prima se la soluzione acquosa d'idrato potassico avesse determinata la stessa trasformazione. Perciò feci bollire a ricadere per 12 ore la α-dibromocanfora con soluzioni di idrato potassico di diverse concentrazioni, e dosai quindi nella soluzione acquosa la quantità di bromo, che vi era passato, con la soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento.

1° saggio:

gr. 10 di α-dibromocanfora.
„ 2,5 di idrato potassico all'alcole commerciale privo di cloruri.
„ 190 di acqua.

Si riscontrarono nella soluzione acquosa gr. 0,4 di bromo, traccie di una sostanza oleosa gialla e si riottennero gr. 9 di α-dibromocanfora inalterata, fondente a 61°.

2° saggio:

gr. 5 di α-dibromocanfora.
„ 25 di idrato potassico c. s.
„ 25 di acqua.

L'ebollizione a ricadere questa volta durò solo quattro ore e mezza, indi si distillò il tutto in corrente di vapore, col quale passarono gr. 2,8 di un olio giallo che si solidificò col raffreddamento. Cristallizzata la massa dall'alcole, ottenni la monobromocanfora fondente a 76°. Nelle acque madri alcooliche restarono

(1) Gazz. chim. vol. XI, p. 179.
(2) Monatshef. für Chem. vol. III, p. 205.

traccie dell'olio giallo. Il liquido acquoso alcalino conteneva gr. 1,44 di bromo.

Da questi saggi potei concludere che, anche la soluzione acquosa di idrato potassico, purchè sia concentrata, trasforma l'α-dibromocanfora nella monobromocanfora ordinaria.

Per studiare il processo di ossidazione, feci l' esperienza nelle condizioni nelle quali avevo riconosciuto non aver luogo l' azione dell'idrato potassico; feci bollire a ricadere per 8 ore:

gr. 10 di α-dibromocanfora.
„ 2,5 di idrato potassico c. s.
„ 190 di acqua.
„ 10,2 di permanganato potassico;

cioè la quantità di permanganato corrispondente a 3 atomi di ossigeno per una molecola di $C^{10}H^{14}Br^{2}O$. Si ebbe appena accenno di riduzione del permanganato potassico e si poterono riavere circa 9 gr. di α-dibromocanfora fusibile a 58-61°.

Riduzione completa del permanganato potassico si ha invece quando si facciano bollire a ricadere per 4 ore:

gr. 10 di α-dibromocanfora.
„ 50 di idrato potassico c. s.
„ 50 di acqua.
„ 10,5 di permanganato potassico.

Compiuta la riduzione, si distillò la massa in corrente di vapor d'acqua, col quale passò una sostanza bianca cristallina, mista ad un olio giallo. Tutta la porzione distillata col vapor d'acqua venne estratta con etere e sulla massa residua dell' evaporazione dell'etere fu eseguito un frazionamento molto accurato con alcole ad 85° (Tralles). Riuscii così a separare diverse frazioni di cristalli bianchi aciculari, fondenti tutte a 76° e che l'analisi mi confermò per monobromocanfora.

Infatti:

Gr. 0,2547 di sostanza richiesero cc. 11,2 di soluzione N/10 di argento, ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato
Bromo	35,17	34,63

Le acque madri alcooliche depositarono coll'evaporazione spontanea una piccola quantità (gr. 6,5 circa da 60 gr. di α-dibromocanfora) di un olio giallo , di odore piccante, che, sottoposto alla distillazione nel vuoto si resinificò svolgendo fumi di acido bromidrico e che teneva in soluzione della monobromocanfora.

Esaurita l'azione del vapor acqueo, dosai nella soluzione alcalina il bromo e trovai che ne conteneva gr. 22,57 su 60 gr. di α-dibromocanfora, che avevo adoperati nelle diverse operazioni e che contengono gr. 30,96 di bromo. Siccome da 60 gr. di derivato bibromurato avevo ottenuto circa gr. 16 di monobromocanfora, che contengono gr. 5,54 di bromo, debbo concludere che l'olio ne conteneva circa gr. 2,8 , sia che appartenessero alla monobromocanfora discioltavi , sia che facessero parte integrante della sua molecola.

Il liquido alcalino, acidificato con acido solforico diluito, separò delle sostanze resinose. Il tutto si estrasse ripetutamente con etere ed il residuo catramoso venne sottoposto all' azione di una forte corrente di vapor acqueo. Col vapor d'acqua passarono pochi centigrammi di una sostanza cristallizzata in laminette , la quale dà un sale di bario solubile, e che precipita a freddo con la soluzione acquosa di acetato di rame , dando un sale verdognolo , il quale contiene 16,94 $^0/_0$ di rame.

Infatti :

Gr. 0,1129 di sostanza , dopo calcinazione , diedero gr. 0,024 di CuO, quindi in 100 parti :

	trovato
Rame	16,94

Tenendo conto della volatilità del composto e del suo tenore in rame, si può dedurre che questa piccola quantità di sostanza cristallina sia essenzialmente costituita di acido canfolico $C^{10}H^{18}O^2$. il cui sale ramico conterrebbe il 15,71 $^0/_0$ di rame e che il Kachler [1] osservò formarsi per prolungata ebollizione della canfora colla soluzione alcoolica di idrato potassico.

Rimase come residuo della distillazione in corrente di vapore

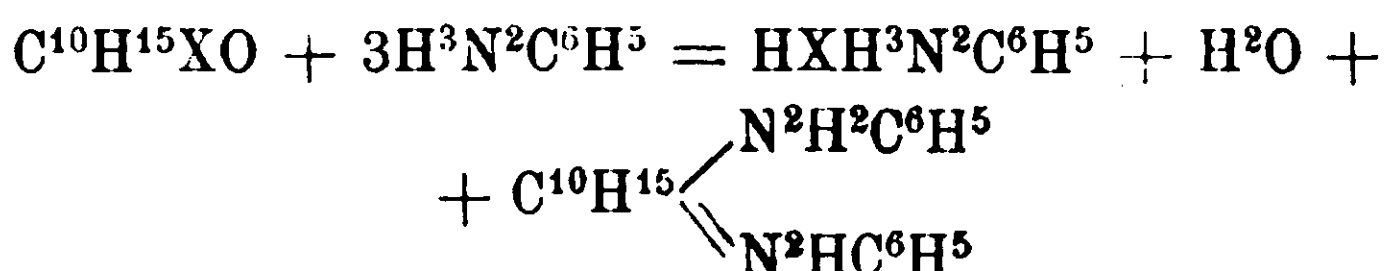
[1] Liebig's, Ann. T. CLXII, p. 259

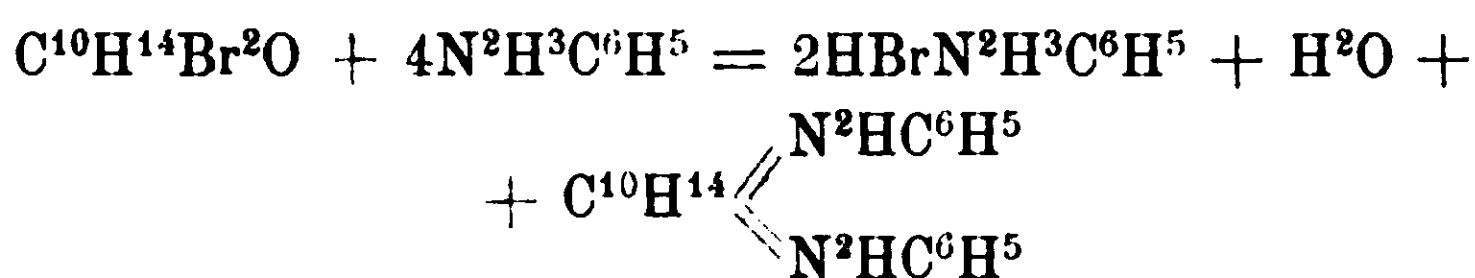
una gran quantità di resina nera, che col raffreddamento indurì. Nell' acqua si trovò disciolta una piccolissima quantità di acidi; ma non si potè in modo sicuro constatare la presenza dell' acido canforico, nè dell'acido canforonico.

L'azione del permanganato potassico si limita perciò a produrre in questo caso delle sostanze resinose ed è secondaria, l' azione principale esercitandola l' idrato potassico, che riduce la α-dibromocanfora a monobromocanfora.

III. *Azione della fenilidrazina sulla α dibromocanfora.*

I derivati monoalogenati della canfora, ottenuti per azione diretta dell'alogeno su di essa, reagiscono con la fenilidrazina secondo la equazione (¹):

$$C^{10}H^{15}XO + 3H^{3}N^{2}C^{6}H^{5} = HXH^{3}N^{2}C^{6}H^{5} + H^{2}O + C^{10}H^{15}\begin{cases} N^{2}H^{2}C^{6}H^{5} \\ N^{2}HC^{6}H^{5} \end{cases}$$

Questa reazione dimostra che in questi prodotti di sostituzione il carbonilo si conserva intatto. Se la stessa forma dell' ossigeno si fosse mantenuta nella α-dibromocanfora, la reazione fra essa e la fenilidrazina avrebbe dovuto seguire secondo l'equazione:

$$C^{10}H^{14}Br^{2}O + 4N^{2}H^{3}C^{6}H^{5} = 2HBrN^{2}H^{3}C^{6}H^{5} + H^{2}O + C^{10}H^{14}\begin{cases} N^{2}HC^{6}H^{5} \\ N^{2}HC^{6}H^{5} \end{cases}$$

Perciò incominciai lo studio di questa reazione adoperando quantità di sostanze proporzionali ai pesi molecolari rappresentati dalla soprascritta equazione. Gr. 5 di α-dibromocanfora si mescolarono con gr. 7 di fenilidrazina (teorico = 6,96) e si riscaldarono a bagno maria. La massa liquida si colorò in giallo rosso e poco alla volta si depose una sostanza cristallizzata bianca. Dopo un'ora di riscaldamento la reazione era completa. Si trattò la massa con etere, che lasciò indisciolta la sostanza cristallizzata, la quale seccata a 100°, pesava gr. 3,43 ed era costituita da bromidrato di fenilidrazina.

(¹) Rend. Acc. Lincei 1886, p. 106; e Gazz. chim. **17**, p. 95.

La soluzione eterea si agitò con acido cloridrico diluito per asportare la fenilidrazina che non aveva reagito. Si ottennero in questo modo gr. 4,06 di cloridrato di fenilidrazina, che corrispon le a gr. 3,03 di fenilidrazina inalterata. La soluzione eterea distillata lasciò un residuo resinoso colorato in giallo-rosso, che venne sottoposto alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua passò un olio giallo ed una sostanza cristallina (che pesavano complessivamente gr. 2), che si riconobbe essere monobromocanfora. Rimase come residuo fisso il composto idrazinico, ottenuto dal prof. Balbiano dalla monobromocanfora, però colorato un po' n rosso-bruno da resine. Questo composto fondeva a 55^0.

Da questi dati rilevai che la reazione non aveva l'andamento normale, indicato dall'equazione soprascritta, ma invece il fenomeno era più complicato avvenendo anche in questo caso la riduzione della α dibromocanfora in monobromocanfora. Un fatto che si dedusse subito fu che la quantità di fenilidrazina, che prendeva parte alla reazione era circa la metà di quella adoperata.

Ripetei perciò il saggio adoperando 2 pesi molecolari di fenilidrazina per 1 di α-dibromocanfora, ed avendo osservato durante la reazione svolgimento di un gas insolubile nell' acqua, disposi l'apparecchio in modo da poterlo raccogliere.

In un secondo saggio riscaldai a bagno maria gr. 30 di α-dibromocanfora con gr. 21 di fenilidrazina. La reazione incominciò già a freddo con svolgimento di gas azoto riconosciuto alle sue proprietà negative, e, per queste quantità, nel primo periodo di riscaldamento la reazione procedè lentamente con regolare svolgimento di gas, ma più tardi avvenne tumultuosa e con rilevante produzione di resine, di modo che è meglio agire con piccole quantità di sostanza (da 5 a 10 gr. di α-dibromocanfora). Lo svolgimento di azoto, accennando ad una decomposizione della fenilidrazina nel senso rappresentato dall'equazione :

$$C^6H^5N^2H^3 = C^6H^6 + N^2 + H^2$$

si ricercò la benzina. Perciò, appena cessato lo svolgimento gazoso, il che indica il completamento della reazione, si riscaldò la massa a bagno di sale e nelle poche goccie di distillato si riconobbe la benzina all' odore ed alla formazione di nitrobenzina con acido nitrico. L'azoto raccolto era circa un litro e mezzo, misurato alla temperatura di 20^0.

Trattata in seguito la massa con etere, rimase insolubile una sostanza bianca cristallina del peso di gr. 9,8, miscela di bromuro di ammonio, di bromidrato di anilina e di fenilidrazina, che vennero caratterizzati nel seguente modo:

a) La soluzione acquosa del miscuglio si trattò con eccesso di soluzione al 50 % di idrato potassico; si svolse ammoniaca e si separò uno straterello liquido che fu estratto con etere.

b) Il residuo della distillazione eterea si sottopose alla distillazione frazionata. Si raccolsero 2 frazioni: la 1ª bollente sotto 190° e la 2ª da 190° a 240°.

La prima porzione, salificata con acido ossalico, diede un sale ben cristallizzato, che all'analisi di azoto diede il seguente risultato:

Gr. 0,2003 di sostanza diedero oc, 14,8 di azoto alla temperatura di 16°,4 e alla pressione barometrica di 760 mm., quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C^6H^5NH^2)^2H^2C^2O^4$
Azoto	8,67	10,14

c) La porzione bollente sopra 190° e per la massima parte a 230°, convertita in ossalato e questo purificato per cristallizzazione dell'acqua, diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1884 di sostanza diedero cc. 30 di azoto alla temperatura di 17°,2 e alla pressione di 757 mm., quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C^6H^5N^2H^3)^2H^2C^2O^4$
Azoto	18,31	18,30

La soluzione eterea primitiva agitata con soluzione diluita di acido cloridrico cedette dell'anilina. Infatti, concentrata la soluzione acquosa, cristallizzò un cloridrato che, depurato per cristallizzazione dall'acqua, diede all'analisi di cloro e di azoto i seguenti risultati:

Gr. 0,2409 di sostanza richiesero cc. 18,52 di soluzione di argento N/10, quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^5NH^2 . HCl$
Cloro	27,29	27,41

Gr. 0,2054 di sostanza diedero cc. 19,60 di azoto alla temperatura di 17°,8 e alla pressione barometrica di 759,5 mm., quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^5NH^2 . HCl$
Azoto	10,82	10,81

Questo sale non conteneva tracce di cloridrato di fenilidrazina perchè il liquido del Fehling non ne venne per niente ridotto nemmeno a caldo.

Distillato l'etere, il residuo resinoso venne sottoposto alla distillazione in corrente di vapore. Col vapore acquoso passò una sostanza cristallina mista ad una piccola quantità di un olio giallo. Per cristallizzazione dall'alcole si riuscì a separare i cristalli dalle piccole quantità di olio. Questi cristalli presentavano tutte le proprietà della monobromocanfora ordinaria. Fondevano infatti a 76° ed all'analisi di bromo diedero il seguente risultato:

Gr. 0,3158 di sostanza richiesero cc. 13,84 di soluzione d'argento N/10, quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{15}BrO$
Bromo	35,06	34,63

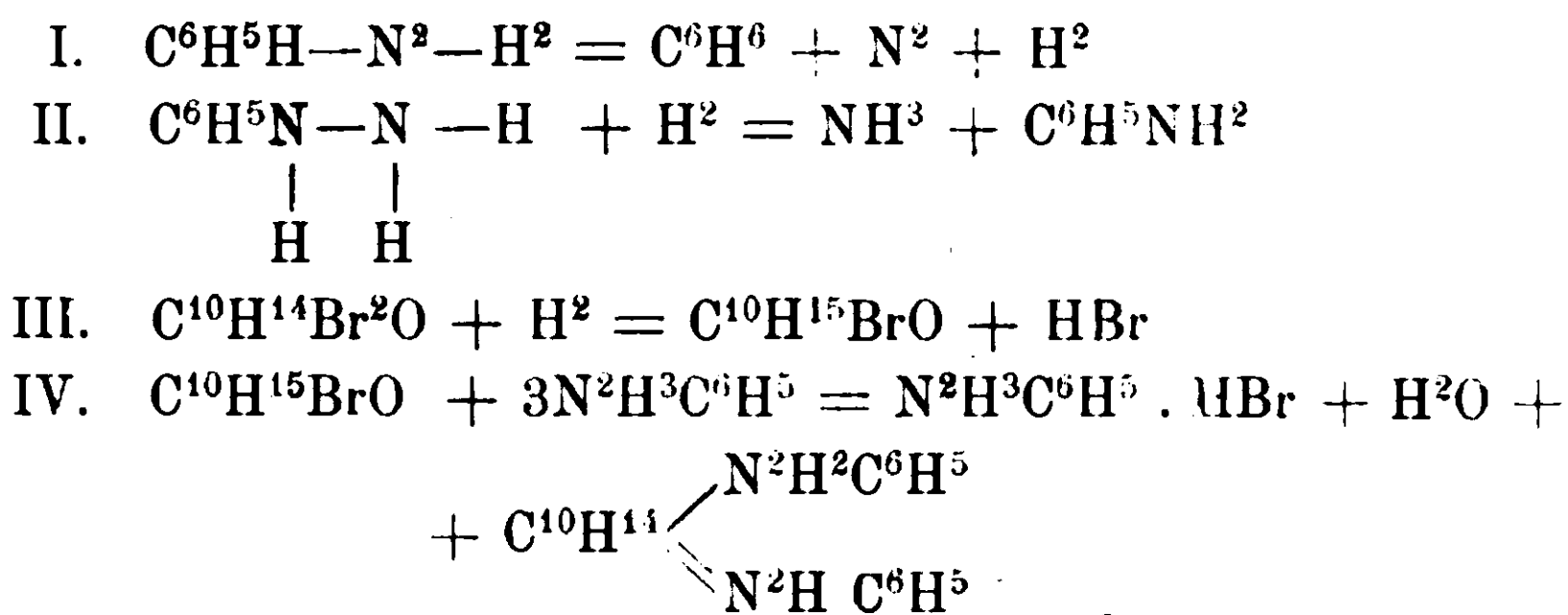
Come residuo della distillazione in corrente di vapore rimase il composto idrazinico, colorato in rosso-bruno da un po' di resina. L'olio rimasto nelle acque madri alcooliche, donde erasi separata la monobromocanfora non si potè esaminare sia per la piccola quantità sia perchè era difficile torgli la monobromocanfora che teneva disciolta.

Da queste esperienze risulta che in presenza dell'α-dibromocanfora la fenilidrazina si decompone parzialmente e accade il ciclo di reazioni che si possono rappresentare con le equazioni seguenti:

$$\text{I.}\quad C^6H^5H{-}N^2{-}H^2 = C^6H^6 + N^2 + H^2$$

$$\text{II.}\quad C^6H^5\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}H + H^2 = NH^3 + C^6H^5NH^2$$

$$\text{III.}\quad C^{10}H^{14}Br^2O + H^2 = C^{10}H^{15}BrO + HBr$$

$$\text{IV.}\quad C^{10}H^{15}BrO + 3N^2H^3C^6H^5 = N^2H^3C^6H^5 . HBr + H^2O + C^{10}H^{14}\begin{cases} N^2H^2C^6H^5 \\ N^2H\,C^6H^5 \end{cases}$$

Queste ricerche verranno estese anche alla β-bibromocanfora.

Roma. Istituto Chimico. Agosto 1891.

Separazione del platino dall'iridio;

nota di U. ANTONY.

(*Giunta il 20 marzo 1892*).

Por ottenere dell'iridio del tutto puro, che doveva servirmi per lo studio di alcune sue combinazioni solforate, misi in opera il seguente metodo che ritenevo il più opportuno. Preparata una soluzione di cloruro iridico commerciale, resa acida con acido cloridrico, ne precipitavo l'iridio allo stato metallico con zinco. La polvere metallica così ottenuta, la trattavo come segue, ammettendo che potesse contenere quantità più o meno grandi di tutti i metalli che accompagnano il platino. La sottoponeva dapprima all'azione ripetuta di acido nitrico forte (densità 1,35) contenente acido nitroso allo scopo di eliminarne osmio e palladic; il residuo trattavo più volte con acqua regia debole (1 p. d'acido nitrico, 3 p. d'acido cloridrico, 3 p. d'acqua) per disciogliere il platino e le ultime tracce di osmio e palladio sfuggite all'azione dell'acido nitrico; infine lavata accuratamente ed essiccata la massa residua, la trattavo con solfato potassico acido a fusione con chè l'iridio passa a sesquiossido insolubile, mentre il rodio dà un composto solubile. Lisciviata la massa fusa ed essiccato completamente il sesquiossido d'iridio, lo riducevo con idrogeno a freddo, e dell'iridio metallico, così ottenuto, mi valevo per la preparazione del cloroiridato potassico che purificavo ancora con ripetute cristallizzazioni allo scopo di separarne il cloruro di rutenio e potassio molto più solubile.

Dai resultati poco concordanti avuti nelle analisi di alcune combinazioni solforate, però, fui tratto a sospettare che l'iridio così ottenuto non fosse ancora del tutto puro e nell'intento di raggiungere un grado di purezza maggiore tentai di applicare all'ottenimento dell'iridio il metodo che Mylius e Foerster (1) han consigliato pel platino. A tale scopo esperimentai sull'iridio come già Schützenberger sul platino (2).

Facendo passare una mescolanza di ossido di carbonio e cloro

(1) Berichte XXIV, 13, 2424.

(2) Annales de chimie et de physique. IV, **15**, 100.

sull'iridio (ridotto dal sesquiossido a mezzo dell'ossido di carbonio) già alla temperatura di 250° osservai la formazione di un composto volatile che andava a condensarsi nelle parti fredde dello apparecchio, sotto forma di cristalli giallastri o fiocchi leggeri di un giallo variamente intenso del tutto simili alle combinazioni ottenute col platino da Schützenberger; ma la formazione di questa sostanza fu di poca durata e ottenutone appena qualche decigramma cessò, ad onta che continuassi l'esperimento innalzando lentamente la temperatura fino a raggiungere e sorpassare quella di fusione dello zinco.

Nel tubo in cui fu effettuata l' esperienza rimase una polvere leggera, verde-scura, che sottoposta nuovamente all'azione del cloro e ossido di carbonio sia in mescolanza, sia alternativamente, non dette più traccia di composti volatili, lisciviata con acqua dimostrò non contenere composti solubili, e che probabilmente era costituita o da cloruro iridoso (secondo Berzelius) o da sesquicloruro d'iridio ed iridio metallico (secondo Claus) [1].

La sostanza sublimatasi trattata con acqua si decompose svolgendo anidride carbonica e acido cloridrico e ponendo in libertà una polvere nera che opportunamente esaminata rilevai essere costituita da platino, sfuggito quindi ai ripetuti trattamenti con acqua regia.

Con tal metodo potei dunque riconoscere ed eliminare dall'iridio, già depurato come sopra ho detto, una certa quantità di platino di cui solo l' incertezza dei dati analitici poteva farmi sospettare la presenza, e poichè l'iridio sotto l'azione del cloro e dell'ossido di carbonio non dà traccia di prodotti volatili, mi sembra che un tal metodo possa venire vantaggiosamente adoperato per separare dall'iridio le ultime tracce di platino che ritiene così tenacemente.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

---

(1) Gmelin-Kraut. III, 1300.

Suil' azione dell' acido nitrico sullo zinco;

memoria di CLEMENTE MONTEMARTINI.

(*Giunta il 26 marzo 1892*).

1. Quando un acido ossigenato reagisce con un metallo, la formazione del sale metallico è accompagnata quasi sempre da fenomeni di riduzione dell'acido i quali, quantunque siano in parte già conosciuti da molto tempo, pure fino ad oggi furono poco studiati per ciò che riguarda le proporzioni con cui si verificano e le condizioni favorevoli alla loro produzione. L' esatta determinazione quantitativa dei prodotti delle reazioni degli acidi coi metalli e l' indagine delle relazioni che possono esservi fra le quantità e qualità di tali prodotti e le condizioni di diluizione e di temperatura della soluzione acida, hanno teoricamente una grande importanza, tanto più che molti dei prodotti di riduzione degli acidi, essendo combinazioni poco stabili, la loro produzione deve dipendere dalla velocità colla quale avviene la reazione.

Pertanto ho creduto interessante di intraprendere un lavoro sui fenomeni di riduzione che avvengono per l' azione dei metalli su alcuni ossiacidi. Incominciai le mie ricerche studiando il modo di comportarsi dello zinco coll' acido nitrico, perchè quest' acido è quello che presenta in modo più marcato i fenomeni di riduzione (1).

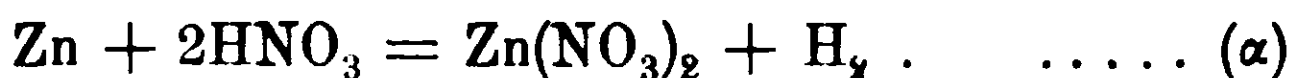
2. Per l'azione dell'acido nitrico sopra i metalli, la formazione, a seconda dei casi, di un nitrato o di un ossido metallico è accompagnata da prodotti di decomposizione e riduzione dell' acido nitrico che sono i seguenti : àcido nitroso ed iponitroso , idrossilammina, ammoniaca, protossido e biossido d'azoto, ipoazotide ed azoto. A questi prodotti, secondo le ricerche di Bloxam (2), biso-

(1) Nel fascicolo di gennajo 1888 del Journal of the Chemical Society, Pattison Muire ed Adie pubblicarono una memoria sui fenomeni di riduzione che accompagnano la reazione dello zinco sull'acido solforico. Gli autori però esaminarono solo approssimativamente le influenze della concentrazione dell'acido, della temperatura della reazione, della qualità dello zinco sulla produzione dell'anidride solforosa, dell'acido solfidrico e dello zolfo.

(2) Chem. News, XX. II, oppure Gmelin-Kraut, Hand. d. an. Chem. I, vol. II. Abth. S. 481.

gnerebbe aggiungere, nel caso speciale dell'azione dell'acido nitrico sul sodio, anche l'idrogeno.

Per spiegare la formazione degli accennati prodotti, in generale si ammette che essi si devono ad una semplice riduzione operata dal metallo, oppure a riduzioni effettuate dall' idrogeno nell' atto che tende a rendersi libero secondo la notissima reazione

$$Zn + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2 \quad \ldots\ldots (\alpha)$$

Ackworth ed Armstrong [1] poi modificano questa seconda ipotesi ritendo che la formazione di protossido e biossido di azoto e d' azoto non avvenga per azione diretta dell' idrogeno, ma bensì per reazioni che si verificano tra prodotti antecedentemente formati, cioè tra acidi iponitroso e nitroso, idrossilammina ed ammoniaca.

Premesso questo breve, ma necessario cenno storico, m' accingo a descrivere ordinatamente le esperienze che ho eseguite sopra i varii prodotti che caratterizzano l' azione dell' acido nitrico sullo zinco.

I.

Ammoniaca.

3. Le prime ricerche precise sulla quantità di ammoniaca che si produce per l' azione dell' acido nitrico sopra metalli sono di H.S-C. Deville [2]. Egli in due note dirette a dimostrare l' inutilità dell'introduzione nella scienza del concetto di corpo allo stato nascente, dà i risultati di dieci esperienze eseguite con zinco ed acido nitrico. Tali risultati sono riassunti in questo quadro nel quale le cifre superiori indicano il grado di concentrazione dell' acido (quantità in grammi di anidride nitrica contenuta in un litro di soluzione) e le cifre inferiori indicano in grammi le quantità di ammoniaca rispettivamente prodottesi per ogni 33 grammi di zinco metallico disciolto.

[1] Journal of the Chem. Soc. 1877, pag. 54.

[2] C. R. LXX, pag. 20 e 550.

N_2O_5	2	4	6	8	10	12
NH_3	0,825	0,790	0,836	0,916	0,712	0,719
N_2O_5	14	16	18	20		
NH_3	0,942	0,969	0,724	0,826		

Da queste esperienze Deville crede di poter dedurre la conclusione che *la quantità di ammoniaca, la quantità di zinco ossidatosi per produrla, la quantità di acido anidro consumato non variano colla concentrazione della soluzione acida.* Ma considerando i risultati numerici delle esperienze di Deville, a mio parere, la deduzione da lui cavatane non è rigorosa, giacchè la differenza tra i valori massimo e minimo, come è evidente, raggiungo quasi un terzo del valore medio della produzione di ammoniaca. D' altra parte in queste esperienze non si tenne conto delle masse dei corpi posti a reagire, ed infine lo zinco era saldato ad un filo di platino, ed è logico supporre che la presenza di metallo eterogeneo deve pure influire sul fenomeno.

4. Sul modo di comportarsi dello zinco coll'acido nitrico hanno influenza la sua forma esterna, il suo stato fisico, la natura della superficie esposta, il vaso in cui si fa la reazione, ma con esperienze preliminari mi sono accertato che entro certi limiti di concentrazione queste cause influiscono ben poco sulla produzione di ammoniaca. Ciò appare evidente dalle seguenti esperienze fatte con soluzioni contenenti 9 per cento di acido nitrico; l'ammoniaca quì riportata si riferisce ad un grammo di zinco:

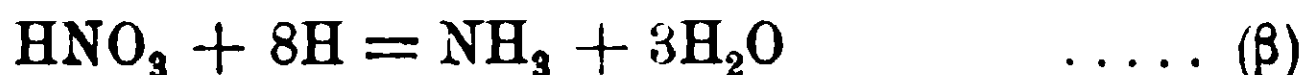
N. d'Esperienza	Peso dello zinco	Ammoniaca
1	2,3813	0,02610
2	2,0853	0,02734
3	1,9889	0,02872
4	1,9682	0,02678
5	2,2182	0,02666
6	2,7028	0,02733

In queste sei esperienze l' ammoniaca è sensibilmente costante, quantunque nella 1ª e 2ª il liquido fosse agitato con un' elica di vetro mossa da un piccolo elettromotore; nelle esperienze 3ª e 4ª si impiegasse dello zinco allo stato di tornitura, e nella 5ª e 6ª

si impiegassero cilindretti di zinco simili a quelli delle esperienze 1ª e 2ª senza però agitare il liquido.

Ad onta di questi risultati, nelle mie esperienze cercai di eliminare tutte le accennate influenze ponendomi sempre nelle stesse condizioni relativamente alle proprietà fisiche del metallo. Così le esperienze furono sempre fatte in recipienti di vetro, con zinco puro fuso d' un sol colpo in bastoncini e quindi avente sempre l'identico stato fisico, con porzioni di cilindro limate alle estremità sempre colla stessa lima.

È evidente che nella reazione tra zinco ed acido nitrico oltre le proprietà fisiche del metallo deve pure esercitare una certa azione la massa dell' acido e la sua temperatura. Per ciò che riguarda la massa tutte le mie esperienze furono eseguite con quantità di acido superiori non solo alla quantità necessaria per convertire lo zinco in nitrato, ma superiore anche alla quantità di acido che sarebbe consumata quando la reazione si potesse esprimere esattamente coll' equazione (α), e l' idrogeno sviluppantesi reagisse secondo l'equazione:

$$HNO_3 + 8H = NH_3 + 3H_2O \quad \ldots\ldots (\beta)$$

cioè servisse esclusivamente alla produzione dell'ammoniaca.

Una seconda serie di esperienze preliminari mi persuase che a bassa temperatura la massa di acido non ha influenza sulla produzione dell' ammoniaca quando al minimo si impieghi una volta e mezzo la massa di acido richiesta dalle due equazioni (α) e (β).

L' influenza della massa dell' acido invece si manifesta, entro certi limiti di concentrazione, operando a temperatura piuttosto elevata, p. es., ad 85°, come lo mostrano i seguenti risultati in cui l'ammoniaca data è riferita ad un grammo di zinco, e le masse d'acido sono contate prendendo come unità la massa d'acido voluta dalla somma delle due equazioni (α) e (β):

HNO_3 per cento	Massa 1,5	Massa 2	Massa 3	Massa 5
15,9	0,01598	0,01246	0,01145	0,01081
30,0	0,01359	0,01038	0,00961	0,00743
65,8	—	0,00798	0,00549	0,00399

Da queste espesienze risulta che, alla temperatura di 85^0, l'ammoniaca diminuisce al crescere della massa dell'acido; per soluzioni più diluite sparisce, anche ad elevata temperatura, l' azione della massa non inferiore ad 1,5.

Siccome mi propongo di seguire l'andamento della reazione col variare della concentrazione dell' acido, così mi misi fuori della influenza della massa impiegando sempre quantità di acido tali che per esse le esperienze preliminari più non ne indicavano l' azione. L' influenza poi della temperatura venne pure eliminata, tenendo sempre la stessa temperatura per ogni serie di esperienze

5. Tutte le esperienze per la determinazione dell'ammoniaca furono eseguite ad una temperatura che variò fra 3° ed 8°. Per le esperienze con soluzioni diluite (cioè con un titolo inferiore al 15 per cento), si ponevano lo zinco e la soluzione acida a reagire in palloni di vetro ricoperti da tappo attraversato da tubetto affilato di vetro; i palloni venivano agitati regolarmente tre volte al giorno. Le esperienze con soluzioni più concentrate, nelle quali per la velocità di reazione si produceva naturalmente un' elevazione di temperatura, erano fatte in provette mantenute ad una temperatura oscillante intorno ai 5°, mediante ghiaccio all' esterno ed un serpentino di vetro percorso da acqua ghiacciata all' interno. In queste ultime esperienze, che duravano pochi minuti, l'agitazione era fatta a mano.

6. In parecchie esperienze per non avere quantità troppo piccole di soluzione acida (difficili a mantenere a temperatura costante), ed in pari tempo per non trovarmi dopo in presenza di quantità troppo grandi di acido libero, trovai conveniente usare pezzi di zinco del peso superiore ad un grammo. Ora, siccome nel calcolo dei miei risultati riduco sempre l' ammoniaca trovata ad un grammo di zinco, così credetti opportuno di accertarmi se la variazione nel peso del metallo non alterava l' andamento della reazione, se cioè i suoi risultati si potessero riferire a quelli che si avrebbero avuti impiegando appena un grammo di zinco.

N. d'Esperienza	Peso dello zinco	NH_3 per 1 gr. di zinco
7	1,3471	0,02226
8	2,4896	0,02266
9	2,0958	0,02318
10	2,2887	0,02104
11	1,0107	0,02326
12	1,0884	0,02390

Le cifre quì esposte, che esprimono i risultati delle prove fatte con soluzioni acide al titolo del cinque per cento, dimostrano che la variazione nel peso non influisce sensibilmente sulla quantità dell'ammoniaca prodotta.

7. La determinazione dell'ammoniaca fu eseguita spostandola con un eccesso di ossido di magnesio. Gli apparecchi che servirono per lo spostamento si trovano descritti dovunque; per le soluzioni diluite, in cui pochi milligrammi di ammoniaca erano contenuti in vari litri d'acqua, usai l'apparecchio di Schlösing. Con esperienze dirette mi sono convinto che la determinazione dell' ammoniaca fatta con quest'ultimo metodo in soluzioni diluitissine non è affetta da errori, mentre si ha perdita di ammoniaca quando la determinazione viene eseguita dopo la concentrazione della soluzione.

Preparai una soluzione di nitrato di ammonio ed in porzioni eguali di questa soluzione determinai l'ammoniaca. In alcune porzioni però, prima di eseguire l'analisi, diluii con molt' acqua, aggiunsi un po' di acido nitrico di ordinaria concentrazione (per pormi nelle condizioni delle mie esperienze) e concentrai di nuovo a bagno maria.

Nel seguente prospetto sono date alcune delle esperienze eseguite; esse mostrano la perdita di ammoniaca quando si fa la concentrazione.

N. d'Esperienza	NH_3 trovata	Aq. aggiunta	HNO_3 aggiunto
13	0,0547	—	—
14	0,0539	—	—
15	0,0490	litri 1,5	6 cc.
16	0,0494	"	"
17	0,0469	litri 1	"
18	0,0490	"	"

8. I risultati numerici delle numerose esperienze che ho eseguite per determinare la quantità di ammoniaca generata quando l'acido nitrico di concentrazione diversa agisce sullo zinco sono riassunti nella tavola seguente. — In questa tavola la colonna (HNO_3), che segue immediatamente quella del numero progressivo delle esperienze, contiene le indicazioni del grado di concentrazione dell'acido nitrico impiegato. Nella colonna (Q) sono indicate le quantità in centimetri cubici della soluzione acida. Osservo che per quelle soluzioni il cui volume superava i 3500 cc., il liquido acido, dopo terminata la reazione, venne diviso in due parti, in ciascuna delle quali fu determinata l'ammoniaca, si indicò nella colonna (NH_3) il risultato medio delle due determinazioni. La colonna (P) fa conoscere i grammi di zinco impiegati, mentre nella colonna seguente (NH_3/P) l'ammoniaca è riferita al peso di un grammo di zinco. Finalmente nell'ultima colonna (M) si trova il valore medio della quantità di ammoniaca riferita ad un grammo di zinco, prodotta in ogni serie di esperienze fatte con soluzioni aventi lo stesso grado di concentrazione.

Come appare dall'ispezione della tavola, le esperienze fatte con soluzioni acide aventi un grado di concentrazione inferiore al dieci per cento sono più numerose di quelle eseguite con soluzioni più concentrate. Così venne fatto in primo luogo perchè in soluzioni acide concentrate il metallo si scioglie in breve tempo, e perciò è facile mantenere la uniformità delle condizioni nelle quali la reazione avviene; mentre colle soluzioni diluite lo scioglimento del metallo richiedendo un tempo molto lungo (giorni ed anche dei mesi) è facile l'intervento di cause perturbatrici, e da ciò la convenienza di moltiplicare le esperienze per poterne dedurre un risultato medio attendibile. — D'altra parte, siccome per le soluzioni diluite il valore della quantità di ammoniaca prodottasi presenta uno dei punti di variazione massima, era necessario, per meglio precisare tale variazione, eseguire esperienze con soluzioni tra loro poco differenti rispetto al titolo acido.

N. d'Esp.	HNO_3 %	Q cc.	P	NH_3	NH_3/P	M
19	0, 10	1540	0,4255	0,00466	0,01094	0,00969
20		2300	0,4744	0,00466	0,00982	
21		3750	0,5154	0,00443	0,00859	
22		6700	0,5539	0,00529	0,00956	
23	0, 13	1300	0,4829	0,00522	0,01082	0,01044
24		4900	0,5450	0,00713	0,01308	
25		5000	0,5450	0,00405	0,00743	
26	0, 20	1250	0,6898	0,00678	0,00982	0,01068
27		1930	0,7960	0,00901	0,01132	
28		3680	0,6062	0,00571	0,00942	
29		1600	0,6560	0,00655	0,00998	
30		960	0,5322	0,00685	0,01288	
31	0, 40	780	0,8598	0,01136	0,01321	0,01121
32		1230	0,8735	0,00833	0,00953	
33		480	0,5228	0,00602	0,01151	
34		720	0,7922	0,00852	0,01075	
35		900	0,7467	0,00878	0,01176	
36		1540	0,8452	0,00886	0,01048	
37	0, 57	570	0,9004	0,01367	0,01518	0,01399
38		2000	0,9456	0,01306	0,01381	
39		650	1,0250	0,01662	0,01621	
40		870	1,0191	0,01321	0,01297	
41		1330	1,0427	0,01537	0,01474	
42		560	0,8531	0,01034	0,01212	
43		670	0,7893	0,00965	0,01223	
44		2040	0,9581	0,01405	0,01466	

N. d' Esp.	HNO_3 %	Q cc.	P	NH_3	NH_3/P	M
45		360	0,7902	0,01041	0,01318	
46		500	0,8149	0,01143	0,01403	
47		415	0,9031	0,01469	0,01627	
48	0,79	600	0,9695	0,01545	0,01593	0,01479
49		900	0,9917	0,01393	0,01405	
50		340	0,7446	0,01064	0,01429	
51		450	0,7269	0,01083	0,01490	
52		1000	0,6722	0,01052	0,01566	
53		380	1,0427	0,01866	0,01790	
54		520	1,0677	0,01548	0,01450	
55		1300	1,0414	0,01469	0,01411	
56	0,98	360	0,9636	0,01442	0,01497	0,01628
57		720	0,9863	0,01749	0,01773	
58		425	9,8671	0,01348	0,01554	
59		300	0,7830	0,01416	0,01808	
60		600	0,7219	0,01257	0,01741	
61		360	1,2849	0,02006	0,01565	
62		240	0,8911	0,01719	0,01929	
63		315	0,8697	0,01723	0,01981	
64	1,31	500	0,8816	0,01416	0,01606	0,01739
65		320	0,8998	0,01560	0,01733	
66		400	0,7789	0,01483	0,01904	
67		650	0,7273	0,01113	0,01530	
68		700	0,6763	0,01128	0,01668	

N. d' Esp.	HHO_3 %	Q cc.	P	HN_3	NH_3/P	M
69		190	0,9958	0,01969	0,01977	
70		330	0,8760	0,01613	0,01841	
71		170	0,8754	0,01583	0,01808	
72	1,95	230	0,8936	0,01666	0,01864	0,01868
73		330	0,8957	0,01609	0,01796	
74		570	0,9245	0,01764	0,01908	
75		150	0,7972	0,01499	0,01881	
76		120	0,9120	0,01904	0,02088	
77	2,78	170	0,9698	0,01821	0,01879	0,01974
78		400	0,9204	0,01798	0,01954	
79		120	0,9541	0,01897	0,01988	
80	3,82	310	0,9913	0,01999	0,02017	0,02081
81		125	0,9945	0,02200	0,02212	
82		350	1,0974	0,02313	0,02108	
83		80	1,0107	0,02351	0,02326	
84		115	1,1297	0,02196	0,01944	
85		160	1,0493	0,02077	0,01984	
86	4,72	280	1,0884	0,02601	0,02390	0,02198
87		460	1,3063	0,02605	0,01994	
88		450	1,2809	0,03267	0,02551	
89		110	1,8739	0,04331	0,02311	
90	6,18	250	2,1144	0,04475	0,02116	0,02305
91		430	2,2512	0,05342	0,02373	
92		200	2,6304	0,06364	0,02419	

N. d'Esp.	HNO_3 %	Q cc.	P	NH_3	NH_3/P	M
93		130	2,3328	0,05615	0,02407	
94		190	2,3427	0,06058	0,02586	
95		98	2,4316	0,06046	0,02486	
96	8,76	115	2,1358	0,05433	0,02544	0,02596
97		180	2,2182	0,05906	0,02663	
98		360	2,7028	0,07386	0,02773	
99		320	2,3762	0,06535	0,02750	
100		55	2,4569	0,06705	0,02729	
101		70	2,3571	0,06482	0,02750	
102	15,92	100	2,3493	0,06345	0,02701	0,02767
103		180	2,4919	0,06853	0,02750	
104		250	2,6383	0,07659	0,02903	
105		70	1,2196	0,03264	0,02676	
106		60	0,9391	0,02845	0,03029	
107	21,00	80	1,0292	0,03125	0,03037	0,02928
108		100	1,4404	0,04604	0,03197	
109		100	1,5791	0,04264	0,02700	
110		30	2,4597	0,08435	0,03429	
111		38	2,3469	0,07773	0,03312	
112	30,05	54	2,3306	0,07633	0,03275	0,03361
113		90	2,2760	0,07545	0,03315	
114		120	2,1446	0,07453	0,03475	
115		90	2,3492	0,07808	0,03324	
116	38,51	90	2,5592	0,09039	0,03532	0,03511
117		90	2,3503	0,08645	0,03678	

N. d'Esp.	HNO_3 %	Q cc.	P	NH_3	NH_3/P	M
118		65	2,6889	0,09333	0,03471	
119	42, 82	65	2,3036	0,08077	0,03506	0,03517
120		70	2,2369	0,07996	0,03574	
121		50	2,2420	0,07723	0,03445	
122	46, 86	25	2,6396	0,09200	0,03485	0,03436
123		30	2,3048	0,07784	0,03377	
124		80	2,0539	0,06034	0,02938	
125	49, 69	70	1,7810	0,05222	0,02932	0,02945
126		100	1,7557	0,05207	0,02966	
127		60	0,9664	0,02040	0,02111	
128	52, 01	60	0,9063	0,01642	0,01808	0,01966
129		50	1,1243	0,02224	0,01978	
130		60	2,7317	0,01997	0,00731	
131	52, 79	65	2,5097	0,01706	0,00680	0,00727
132		70	2,1969	0,01688	0,00769	
133		60	1,0703	0,00802	0,00749	
134	52, 97	70	1,0856	0,00539	0,00497	0,00569
135		100	0,9672	0,00447	0,00462	
136	70, 40	50	2,2425	0,00908	0,00405	0,00383
137		80	2,6327	0,00951	0,00361	
138		50	1,0979	0,00330	0,00300	
139	90, 00	50	1,0441	0,00257	0,00248	0,00262
140		50	0,9752	0,00234	0,00240	
141	95, 00	50	0,9891	tracce	tracce	tracce
142		50	0,9550	tracce	tracce	

9. Mi interessa di far notare che i risultati delle mie esperienze confermano quanto ho già precedentemente enunciato, cioè che rispetto alla produzione dell'ammoniaca l'azione di massa dell'acido è nulla (quando questa massa non sia inferiore ad 1,5) e che la legge di costanza della produzione dell'ammoniaca, formulata da Deville, non sussiste. Anzi nei limiti delle esperienze di Deville (il titolo dell'acido varia in esse tra 0,2 e circa 3 per cento) la quantità di ammoniaca che si produce presenta quasi la massima variazione.

Coi dati numerici delle esperienze fatte ho disegnato sulla tavola, posta alla fine di questo lavoro, la curva che rappresenta la produzione dell'ammoniaca in funzione della diluizione. Le ascisse sono date dalle quantità di HNO_3 che si trovano in cento parti in peso della soluzione; le ordinate sono i milligrammi di ammoniaca corrispondenti alle varie soluzioni, cioè sono date dai valori M. 1000. Dall'andamento di questa curva si può dedurre:

1° L'ammoniaca da 0 cresce rapidamente sino alla soluzione di circa 10 per cento, poi l'accrescimento si fa più lento, ma continua, e l'ammoniaca raggiunge un massimo per soluzioni tra 40 e 45 per cento. Tutt'ad un tratto la curva in corrispondenza alla ascissa 47 si abbassa bruscamente, tanto che l'ammoniaca quasi scompare per soluzioni verso il 53 per cento. Da questo punto sino al punto 100 (acido puro) l'ammoniaca si può rappresentare con una retta passante per 100.

2° L'ammoniaca si produce quindi per soluzioni di acido nitrico di ogni concentrazione, contrariamente a ciò che è asserito nella maggior parte dei trattati di chimica.

3° La curva accennando a passare pei punti 0 e 100, mostra che non si avrebbe ammoniaca mettendo zinco in acqua pura od acido nitrico puro. La prima di queste conclusioni è naturale, non essendovi in tal caso gli elementi per formare l'ammoniaca; nel secondo caso, invece, tali elementi sono presenti e la mancanza di ammoniaca sembra indicare che, quando essa si produce, l'acqua intervenga alla sua formazione.

10. Dopo avere studiata la variazione nella produzione di ammoniaca a bassa temperatura, intrapresi una serie di esperienze alla temperatura di 85° per vedere come tale variazione sia influenzata dalla temperatura. Queste esperienze furono fatte in

modo identico al precedente, colla sola differenza che le boccie contenenti l'acido e lo zinco, anzichè in un sotterraneo, erano sommerse quasi intieramente in un bagno d'acqua che tenevo alla temperatura di 85° mediante un getto di vapore.

In questa serie di esperienze non potei studiare soluzioni acide a titolo inferiore all'1,95 per cento, perchè la reazione durava un tempo troppo lungo per poter, nelle condizioni in cui mi trovavo, mantenere la temperatura di 85°.

Nel seguente prospetto, in cui i simboli hanno il valore indicato in quello antecedente, sono riuniti i risultati ottenuti in varie prove fatte con quantità di soluzioni tali da non risentire l'azione della massa dell'acido.

N. d'Esp.	HNO_3 %	Q cc.	P	NH_3	NH_3/P	M
143	1,95	240	0,6430	0,00814	0,01266	0,01337
144		400	0,6480	0,00912	0,01408	
145		75	0,8010	0,01075	0,01342	
146		90	0,7273	0,01087	0,01494	
147	3,82	140	0,7311	0,00999	0,01367	0,01383
148		250	0,7797	0,01071	0,01374	
149		540	1,0704	0,01435	0,01340	
150		155	2,6555	0,04274	0,01610	
151	6,18	205	2,6694	0,04308	0,01614	0,01690
152		320	2,8016	0,05172	0,01846	
153		190	2,3544	0,05191	0,02205	
154	8,76	280	2,0629	0,05100	0,02472	0,02443
155		370	2,7540	0,07303	0,02652	
156		50	2,3596	0,03771	0,05938	
157	15,92	65	2,2978	0,02862	0,01246	0,01413
158		200	2,9130	0,04066	0,01396	

N. d'Esp	HNO_3 %	Q cc.	P	NH_3	NH_3/P	M
159		40	2,3053	0,02393	0,01038	
160	30,05	60	2,3562	0,02264	0,00961	0,01086
161		100	2,6711	0,03366	0,01260	
162		18	2,7366	0,01848	0,00675	
163	54,69	20	2,2763	0,01378	0,00605	0,00664
164		45	2,5744	0,01643	0,00638	
165		55	2,7319	0,02014	0,00737	
166		10	2,5244	0,01696	0,00672	
167	65,80	18	2,0887	0,01147	0,00549	0,00540
168		30	2,2387	0,00893	0,00399	
169		40	0,7523	0,00248	0,00330	
170	90,00	40	0,7407	niente	niente	tracce
171		40	0,7049	niente	niente	
172		40	0,7167	tracce	tracce	

11. Come per le esperienze a bassa temperatura, ho disegnato (1) la curva che rappresenta l'andamento della produzione media di ammoniaca per la temperatura di 85^0; le ascisse e le ordinate conservano lo stesso valore. Questa curva presenta un massimo molto spiccato verso la soluzione al 9 per cento. Prima di questo massimo la curva cresce molto rapidamente, dopo decresce pure rapidamente sino verso la soluzione al 15 per cento, e da questo punto essa si può quasi perfettamente rappresentare con una retta che passa pel punto 100. Dalla curva si può dedurre che neppure ad alta temperatura la produzione di ammoniaca è costante: che vi è mancanza di ammoniaca per le soluzioni a 0 ed a 100, cioè per l'acqua e l'acido nitrico puri, per cui parrebbe anche a questa

(1) Vedi tavola in fine della memoria.

temperatura necessario l' intervento dell' acqua per la produzione dell'ammoniaca.

Dal confronto poi delle due curve risulta che col crescere della temperatura in generale la produzione dell'ammoniaca diminuisce, dico in generale, perchè l'incontrarsi quasi delle due curve in corrispondenza dell'ascissa 9 sembrerebbe accennare che per le soluzioni a circa 9 per cento la produzione di ammoniaca non sia influenzata dalla temperatura.

II.

Acido nitroso ed idrossilammina.

12. Vanno attribuiti di nuovo ad H.S-C. Deville i primi tentativi di determinazione dell' acido nitroso nei prodotti della reazione tra lo zinco e l'acido nitrico. Egli nella nota sopra ricordata (1) cercò di determinare quest' acido dosandolo con soluzioni titolate di permanganato potassico, ed attribuì all' inesattezza di questo metodo di determinazione il non avere potuto ottenere risultati coi quali fosse possibile stabilire qualche legge. Risulta invece da esperienze di Lunge (2), ed anche da mie proprie, di cui discorrerò tra breve, che il metodo d' analisi in questione è suscettibile di molta esattezza, e perciò la causa della mancanza di accordo tra i risultati di Deville va piuttosto ricercata nelle condizioni delle sue esperienze.

In un mio precedente lavoro (3) ho dimostrato come le soluzioni di acido nitroso si scompongano prontamente producendo biossido d' azoto (NO) ed acido nitrico; ritengo pertanto inutile di quì riportare le indagini preliminari che mostrarono come la quantità di acido nitroso prodotta dall' unità in peso dello zinco varia con tutti i fattori che fanno variare la velocità di consumazione del metallo, quali ad esempio la temperatura, la forma del vaso (se non si fa l'agitazione), l'agitazione e la massa dell'acido. Mi limito invece ad accennare che questi due ultimi fattori, i quali ho di-

(1) C. R. LXX, pag. 500.
(2) Zeitsch. für anal. Ch. XXII, pag. 95.
(3) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, Vol. 6°, pag. 263.

mostrato, non hanno influenza, entro certi limiti, sulla produzione dell'ammoniaca, possono per l'acido nitroso rendere i risultati affatto inconfrontabili.

Le cifre quì riunite indicano l'acido nitroso, riferito ad 1 grammo di zinco, trovato in due serie di esperienze fatte con soluzioni di acido nitrico ad 8,76 e 15,92 per cento impiegate in masse diverse :

Massa d'acido	NHO_2	
	HNO_3 ad 8.76 %	HNO_3 a 15,92 %
1, 5	0,00093	0,00231
2	0,00351	0,00875
3	0,00582	0,00543
5	0,01107	0,00722
7	0,01138	0,01039

Da esse si scorge il grande incremento di acido nitroso al crescere della massa.

L'influenza dell' agitazione si può rendere manifesta anche con esperienze fatte cou soluzioni aventi titolo acido eguale a quello delle precedenti, cioè con soluzioni suscettibili di produrre un'agitazione spontanea per sviluppo di gas , agitazione che alcuni ritengono sufficiente per lo studio del fenomeno. Riesce evidente, dai risultati numerici esposti nel seguente prospetto, che oltre a questa agitazione spontanea è necessaria un' agitazione artificiale per avere la massima produzione finale di acido nitroso.

Titolo HNO_3	HNO_2	
	agitazione	senza agitazione
8,76	0,01461	0,00970
	0,01499	0,00959
	0,01686	0,01138
	0,01623	0,01145
15,92	0,01289	0,00533
	0,01704	0,00722
	0,01748	0,01039

13. Dalle cose esposte risulta che i dati delle esperienze per a determinazione dell'acido nitroso saranno confrontabili solamente quando le esperienze si eseguiranno con masse di acido che più non influiscano sulla velocità di soluzione del metallo, e nel liquido si farà l'agitazione sempre nello stesso modo. A queste condizioni non soddisfano le esperienze sopra ricordate di Deville.

Con prove preliminari ho trovato entro quali limiti la massa dell'acido non influisce, per una data soluzione, sulla velocità di reazione. Per ottenere poi una buona agitazione, non potendo impiegare congegni metallici, ricorsi ad una corrente di anidride carbonica pura, svolta da un apparecchio ad azione continua. Quando trattavo soluzioni diluite abbastanza da non produrre, durante la reazione, sensibile elevazione di temperatura, utilizzavo la corrente di anidride carbonica facendola passare attraverso varie boccie, avendo l'avvertenza di interporre fra le boccie ad acido nitrico delle boccie di lavaggio a permanganato di p tassio per depurare l'anidride carbonica dagli ossidi di azoto (NO, N_2O_3, NO_2) che possono esercitare azioni riducenti sulla soluzione di acido nitrico (1). Nel caso di soluzioni concentrate, le determinazioni di acido ni-

(1) Michaelis, Ausf. Lehr. der an. Chemie II, pag. 244. Mia nota Rend. R. Acc. Lincei. Vol. 6°, pag. 267.

troso furono alcune volte fatte nel liquido che restava nel trattamento (descritto in seguito) per raccogliere i gas.

14. Per determinare l'acido nitroso scelsi, fra i varii metodi conosciuti, quello basato sull'ossidazione col permanganato potassico. Ottenni buonissimi risultati in esperienze di prova, operando sempre in condizioni identiche e titolando la soluzione di permanganato col nitrito di argento Oltre a ciò il metodo offre il vantaggio di poter essere applicato in presenza dell'acido iponitroso che pure si deve formare nella reazione studiata.

Dal lavoro di Berthelot ed Ogier ([1]) sull'acido iponitroso e sull'iponitrito d'argento si può già dedurre che l'ossidazione di quest'acido col permanganato di potassio si compie in condizioni troppo difficili per potere con essa determinare l'acido; con alcune esperienze poi mi convinsi che tale ossidazione non succede nemmeno parzialmente nelle condizioni di analisi volumetriche, quali sono quelle da me fatte. Infatti, ponendo alcune gocce di una soluzione titolata di permanganato potassico (1 cc. ossida gr. 0,0007 di HNO_2) in 50 cc. di una soluzione contenente gr. 0,5 di iponitrito di argento e 3 cc. di acido nitrico comune in mezzo litro d'acqua, si ha una colorazione che perdura oltre 15 minuti. Di più, determinando l'acido nitroso colla stessa soluzione di permanganato potassico, si ha il medesimo valore anche operando in presenza di soluzioni nitriche di acido iponitroso, come si vede dalle seguenti esperienze. In esse si adoperarono due soluzioni di acido nitroso di diversa concentrazione, ed un'unica soluzione di acido iponitroso ottenuta sciogliendo 1 gr. di iponitrito di argento in un litro d'acqua contenente 15 cc. di acido nitrico comune. Le due ultime esperienze furono fatte in presenza di un grande eccesso di acido nitrico.

([1]) C. R. XCVI. pag. 30.

N. d' Esp.	HNO_2	HNO	$KMnO_4$
173	50 cc.	—	cc. 8,44
174	50 »	—	» 8,46
175	50 »	50 cc.	» 8,41
176	50 »	50 »	» 8,46
177	50 cc.	—	cc. 41,84
178	50 »	—	» 41,95
179	50 »	50 cc.	» 41,60
180	50 »	50 »	» 42,00

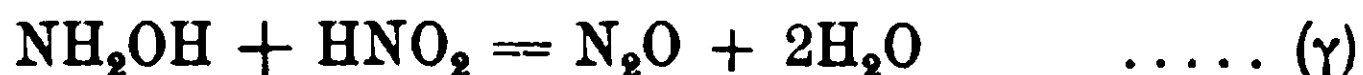
Una causa d'errore potrebbe in questa determinazione derivare dagli ossidi di azoto gasosi che si svolgono nella reazione e che potrebbero rimanere sciolti nella soluzione acida. Questa causa di errore però è rimossa, giacchè pel modo col quale si fa l'esperienza i gas vengono spostati dalla corrente di anidride carbonica che continuamente gorgoglia nel liquido acido.

15. Se la presenza dell'acido iponitroso non influisce sulla determinazione dell'acido nitroso col permanganato potassico, lo stesso non si può dire dell'idrossilammina che, come si sa, riduce energicamente il permanganato potassico. La probabilità della formazione dell'idrossilammina nell'azione dell'acido nitrico sui metalli si deduce dal fatto che se l'acido nitrico si riduce in ammoniaca, più facilmente deve ridursi in idrossilammina; questa formazione sarebbe poi accertata dalle esperienze di Fremy [1]. Non mi fu dato conoscere le condizioni delle esperienze del Fremy; però, per quante ricerche abbia fatte nei prodotti finali delle reazioni da me studiate, non mi fu possibile riscontrare l'idrossilammina operando come feci con masse di acido non inferiori a quelle già accennate.

La mancanza di idrossilammina nei prodotti finali della reazione non esclude che essa possa essersi formata come prodotto inter-

[1] Gmelin-Kraut, Hand. der an. Ch. Bd· I, Abth. II, S. 509.

medio; solo non può trovarsi tra i prodotti finali perchè tra essi vi è in quantità dell'acido nitroso col quale l'idrossilammina dà la reazione scoperta da V. Meyer (¹)

$$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O \quad \ldots\ldots (\gamma)$$

E neppure arrestando la reazione in qualunque istante si deve trovare idrossilammina, quando si operi nelle sopra dette condizioni, perchè sempre si ha dell'acido nitroso (primo prodotto di riduzione dell'acido nitrico) in presenza del quale essa dovrebbe immediatamente scomparire in forza della reazione (γ), che in soluzioni acide si compie, si può dire, istantaneamente ed in proporzioni definite, qualunque delle due sostanze sia io eccesso. Ciò è provato dalle seguenti esperienze.

Preparai una soluzione titolata di cloridrato di idrossilammina puro; a porzioni eguali di questa soluzione aggiunsi dell'acqua in varie quantità, per esperimentare a concentrazioni diverse, poscia, le stesse quantità, prima di acido nitrico, poi di soluzione titolata di nitrito di potassio impiegandone in eccesso. Dopo lasciati trascorrere cinque minuti determinai in ogni miscela l'acido nitroso eccedente col permanganato potassico, e dal sottostante prospetto si può vedere che la reazione (γ) si verifica esattamente in soluzione acida e con acido nitroso in eccesso :

N. d' Esp.	NH_2OH impiegata	HNO_2 impiegato	Volume soluzione	HNO_2 eccedente	
				calcolato	trovato
181	gr. 0,0920	gr. 0,1724	50 cc.	gr. 0,0414	gr. 0,0501
182	» 0,0920	» 0,1724	100 »	» 0,0414	» 0,0495
183	» 0,0920	» 0,1724	200 »	» 0,0414	» 0,0480

Ripetei le stesse esperienze con un eccesso di idrossilammina; trascorsi cinque minuti dopo fatta la miscela, determinavo quì la

(¹) Ann. der Chem und Pharm. CLXXV, 141.

idrossilammina rimasta ossidando tale base con soluzioni di iodio col metodo insegnato da Meyeringh [1].

Ecco i risultati avuti:

N. d' Esp.	NH_2OH impiegata	HNO_2 impiegato	Volume soluzione	NH_2OH eccedente	
				calcolata	trovata
184	gr. 0,1510	gr. 0,1724	50 cc.	gr. 0,0299	gr. 0,0320
185	» 0,1510	» 0,1724	100 »	» 0,0299	» 0,0333
186	» 0,1288	» 0,1379	200 »	» 0,0320	» 0,0350

16. Le esperienze per la determinazione dell'acido nitroso furono eseguite per comodità di disposizione ad una temperatura che variò, a seconda dei casi, tra 18^0 e 21^0. Come fu già osservato, l'acido si adoperò sempre in quantità fortissima e si mantenne nelle soluzioni una viva agitazione con corrente di anidride carbonica; al pari delle esperienze eseguite per la determinazione dell'ammoniaca, un serpentino di vetro percorso da acqua fredda disposto nel seno della soluzione serviva ad impedire l'elevazione di temperatura. Lo zinco aveva la solita forma cilindrica.

Conviene notare che in queste determinazioni va posta grandissima attenzione alle condizioni delle esperienze, la minima causa essendo sufficiente a svisare intieramente i risultati. Questa è la ragione per cui i valori dell'acido nitroso, riferiti all'unità in peso dello zinco, non concordano fra di loro così bene come quelli dell'ammoniaca. Ho riassunto nel seguente prospetto i risultati di molte determinazioni; in esso i simboli HNO_3 e P conservano i significati già loro attribuiti nel prospetto riassumente i dati dell'ammoniaca, HNO_2 è l'acido nitroso trovato subito dopo finita la soluzione del metallo, HNO_2/P dà la quantità di acido nitroso riferita ad un grammo di zinco, ed M la media di queste ultime quantità per soluzioni dello stesso titolo.

[1] Ber. der Deut. Chem. Ges. X, 1940.

N. d' Esp.	HNO_3	P	HNO_2	HNO_2/P	M
187	4, 72	1,0622	0,03582	0,03372	0,03176
188		1,1936	0,03815	0,03196	
189		1,1749	0,03756	0,03197	
190		1,2081	0,03553	0,02941	
191	8, 76	1,0651	0,05795	0,05441	0,05445
192		1,0950	0,06261	0,05718	
193		1,1000	0,05504	0,05004	
194		2,8316	0,15959	0,05636	
195	15, 50	2,9130	0,21317	0,07318	0,06723
196		2,5841	0,17006	0,06581	
197		0,9263	0,05807	0,06270	
198	19, 85	0,8720	0,04608	0,05284	0,05153
199		0,8959	0,04483	0,05004	
200		0,9480	0,04796	0,05059	
201		0,9281	0,04890	0,05269	
202	28, 30 (1)	1,0863	0,02649	0,02439	0,02734
203		0,8852	0,02912	0,03290	
204		1,0362	0,02562	0,02473	
205	38, 80 (2)	1,0809	0,06547	0,06062	0,06014
206		0,9182	0,05591	0,06089	
207		0,9439	0,05562	0,05893	

(1) In alcune esperienze fatte con soluzione di questo titolo si hanno piccole tracce di vapori di ipoazotide (NO_2). Queste e le seguenti esperienze furono fatte nel liquido che rimase nelle ricerche pei prodotti gassosi.

(2) Con questa soluzione e con tutte le seguenti si ha svolgimento forte di ipoazotide.

N. d' Esp.	HNO_3	P	HNO_2	HNO_3/P	M
208	48, 60	0,8900	0,05651	0,06349	0,06025
209		0,9949	0,05770	0,05800	
210	54, 00	0,9791	0,06025	0,06154	0,06194
211		0,8652	0,05737	0,06631	
212		0,9700	0,05622	0,05796	
213	68, 80	0,9108	0,19837	0,21779	0,20782
214		1,1147	0,24219	0,21727	
215		1,1910	0,21508	0,18059	
216	79, 00	0,9681	0,37143	0,38367	0,40479
217		0,9661	0,39283	0,40661	
218		0,9910	0,42481	0,42867	

17. Ho disegnato [1] porzione della curva che rappresenta l'andamento della produzione di acido nitroso in funzione del grado di concentrazione dell'acido nitrico; per essa le ascisse conservano sempre lo stesso valore, mentre le ordinate rappresentano il doppio della quantità media di acido nitroso espresso in milligrammi.

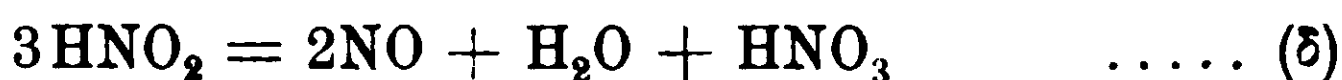
Non ho tenuto conto, come risulta dal prospetto e dalla curva, delle esperienze per soluzioni di titolo inferiore a 4,72 nè superiore a 79,00 per cento. Ho bensì tentato di fare determinazioni per soluzioni più diluite, ma non ottenni risultati concordanti; il che mi pare dipenda dal fatto cho esperimentando io con cilindretti di zinco, questi per sciogliersi in soluzioni così diluite richiedevano un tempo superiore alle 24 ore, e per un tempo così lungo non mi era possibile mantenere invariate le condizioni tanto complicate delle esperienze.

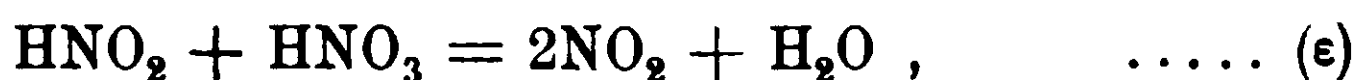
Mon tentai poi di fare esperienze con soluzioni superiori al 79 per cento perchè già per soluzioni a titolo superiore al 38,80 per

[1] Vedi tavola unita alla memoria.

cento l' acido nitroso registrato non è prodotto immediato della reazione dello zinco sull'acido nitrico, ma è dovuto all' ipoazotide (NO_2) che pel metodo di esperimentare si converte in acido nitroso. Infatti, come fu notato nel prospetto, per acido a questo titolo la soluzione si colora fortemente in giallo, e si ossidano tali soluzioni con permanganato potassico solo dopo avere fatta scomparire la colorazione gialla con acqua cautamente aggiunta.

Sulla quantità dell'acido nitroso che deve trovarsi tra i residui della reazione, influiscono (non variando la temperatura e tenendosi alle condizioni dette) due cause : la velocità di decomposizione dell'acido e la velocità di soluzione del metallo. Il primo di questi fattori cresce col crescere della concentrazione dell'acido, e per soluzioni inferiori al 30 per cento circa [1] si può rappresentare coll' equazione :

$$3HNO_2 = 2NO + H_2O + HNO_3 \qquad \ldots\ldots (\delta)$$

Ora, siccome anche il secondo fattore cresce colla concentrazione dell'acido, così vi sarà antagonismo fra queste due influenze, e la curva rappresentante l'acido nitroso mostra appunto tale contrasto. L'acido nitroso cresce rapidamente sino a soluzioni al 14 per cento; a questo punto diminuisce pure rapidamente (i due rami ascendente e discendente hanno quasi la stessa inclinazione) sino al 30 per cento ove la curva presenta un minimo. Dopo il minimo la curva torna a salire, si mantiene per un tratto quasi parallela all' asse delle ascisse e finalmente presenta un innalzamento più brusco dei precedenti. — Il punto di minima della curva corrisponde alle soluzioni per le quali cominciano a svilupparsi vapori di ipoazotide, corrisponde pure a quelle soluzioni per le quali dimostrai [2] che la decomposizione dell' acido nitroso comincia ad avvenire secondo l'equazione :

$$HNO_2 + HNO_3 = 2NO_2 + H_2O \ , \qquad \ldots\ldots (\varepsilon)$$

è quindi giusto ammettere che l' acido nitroso continui a produrs

[1] Rendiconti R. Acc. dei Lincei, 1892, 1° semestre, pag. 66.
[2] Rendiconti R. Acc. dei Lincei, idem.

nella reazione tra zinco ed acido nitrico sino a soluzioni di circa 54 per cento, che però esso non debba trovarsi tra i prodotti finali della reazione per soluzioni di certa concentrazione, perchè la reazione (ε) prendendo il sopravvento sulla (δ) esso deve immediatamente decomporsi. Se pertanto prolungo, con tratto punteggiato, il ramo di curva discendente, questo ramo punteggiato mi deve rappresentare la quantità di acido nitroso che si può trovare tra i prodotti finali della reazione per soluzioni a titolo superiore al 28,8 per cento. Questa punteggiata mostra, in conformità alle cose dette, che di acido nitroso non ne deve esistere (tra i prodotti finali della reazione) per soluzioni a titolo superiore a circa il 37 per cento.

Prolungando con un'altra punteggiata il primo ramo ascendente della curva considerata si vede che essa passa per l'origine, cosa naturale dovendo cessare l'esistenza dell'acido nitroso al mancare degli elementi che possono produrlo. Deve pure essere piccola la quantità di acido nitroso che si trova tra i prodotti finali per soluzioni diluite in causa della molto lunga durata della reazione.

In corrispondenza all' ascissa 54 la curva presenta un brusco innalzamento; il punto che dovrebbe rappresentarla per l' ascissa 68,8 è di molto fuori del disegno. Questo fatto può sin da ora servirmi a schiarire l'andamento della reazione studiata per soluzioni concentrate di acido nitrico. Ho detto che dopo l'ascissa 40 la curva non rappresenta più l'acido nitroso fornito dalla reazione, ma quello prodotto per la soluzione dell'ipoazotide in molt'acqua, e che questa ipoazotide può sino all' ascissa 54 ritenersi proveniente da decomposizione dell'acido nitroso secondo l'equazione (ε). Lo innalzamento della curva studiata corrisponde press' a poco al repentino abbassamento della curva dell' ammoniaca, e ciò lascia supporre che, per soluzioni del titolo di circa 54 per cento, cessi o per lo meno si riduca di molto la proprietà dell' acido nitrico di essere ridotto dallo zinco in composti meno ossidati dell' acido nitroso, e che il metallo operi esclusivamente nel senso di produrre ipoazotide.

Voglio da ultimo notare che la curva rappresentante la produzione dell' acido nitroso, a differenza di quella che esprime la produzione dell'ammoniaca, non indica *tutto* l'acido nitroso che si genera durante la reazione, ma solo quello che si trova alla fine

di essa. Per avere la quantità totale di acido nitroso bisognerebbe aggiungere a quello finale la porzione di acido che si decompone durante la reazione, che si potrebbe dedurre dalla sua velocità di decomposizione in presenza di acidi a varie concentrazioni per soluzioni a titolo inferiore al 30 per cento, e per soluzioni a titolo tra 30 e 50 per cento tenendo calcolo anche dell' ipoazotide che la corrente di anidride carbonica sposta.

Tornerò in seguito su queste deduzioni.

III.

Acido iponitroso.

18. Siccome nella reazione tra zinco ed acido nitroso si formano acido nitroso, ammoniaca, protossido e biossido d'azoto, ipoazotide ed azoto, è certo che l'acido nitrico dovrà ridursi pure allo stato di acido iponitroso. Ho cercato di determinarne la produzione in funzione della concentrazione dell'acido nitrico. Risultandomi dalle esperienze già descritte che quest' acido non è, nelle condizioni delle mie analisi, ossidato dal permanganato di potassio, cercai qualche altro ossidante che valesse a convertirlo in acido nitrico insieme all'acido nitroso, e che contemporaneamente fornisse un'analisi di rapida esecuzione. Le ricerche però fallirono, ed in un lavoro, che mi riservo di pubblicare tra breve, sull' acido nitroso e sugli iponitriti, riferirò le esperienze eseguite col bromo e col cloro. In tale lavoro pure tratterò della produzione di acido iponitroso nella reazione tra l'acido nitrico ed i metalli.

IV.

Prodotti gassosi.

19. Fra i prodotti della reazione tra l' acido nitrico ed i metalli, quelli certamente più studiati sono i prodotti gassosi, perchè in essi trovansi composti che frequentemente occorre di preparare per usi scientifici ed industriali. Nella letteratura chimica, molto ricca a questo riguardo, si distinguono specialmente i lavori di H.S-C. Deville, di Ackworth, e di Ackworth ed Armstrong.

Nella memoria già più volte citata, Deville converte gli ossidi d'azoto in azoto mediante rame rovente e pesato, e dai dati dell' esperienza calcola solamente l' azoto ed il protossido d' azoto. Queste ricerche perciò non sono complete; oltre a ciò ad esse van fatte anche in questo punto le solite critiche relative alla massa dell' acido ed ai limiti troppo ristretti in cui varia la concentrazione delle soluzioni impiegate.

Un' analisi più accurata dei gas svolti nella reazione tra varii metalli e l'acido nitrico è data dalle esperienze di J. J. Ackworth (1), nelle quali si raccolsero tutti i gas che si svolgono e se ne fece l' analisi con procedimenti esatti. Da questo lavoro però non si può dedurre nessuna conclusione circa l' andamento del fenomeno studiato in funzione della diluizione. Infatti l'autore impiega acidi le cui concentrazioni non variano molto; mette in presenza di porzioni di questi acidi quantità di metallo che l' acido è insufficiente a sciogliere, e raccoglie porzioni di gas in vari istanti della reazione. In siffatte condizioni i soli dati che si potrebbero impiegare per lo scopo prefissomi, sarebbero quelli che danno l' analisi dei gas svoltisi al primo istante della reazione, gli altri essendo influenzati e dalla presenza del sale metallico che si va formando e dalla variazione di concentrazione che tale formazione produce. Di questi dati nella memoria di Ackworth ve ne sono pochissimi e si riferiscono per di più al solo rame; ma anche ve ne fossero molti, me ne potrei servire solo per considerazioni qualitative, fornendomi quelle esperienze la sola composizione centesimale dei gas e non già la quantità riferita ad un dato peso di rame.

Due anni più tardi lo stesso Ackworth, in collaborazione con E. Armstrong (2), pubblicava ancora una più lunga serie di ricerche sui gas svolti dall' azione dell' acido nitrico sui metalli. In queste esperienze, a differenza di quelle eseguite dal solo Ackworth, impiega un eccesso di acido rispetto al metallo; gli autori indicano le quantità esatte del metallo disciolto e quelle dei gas svolti durante l' intera reazione. Ma neppure questi risultati valgono a mettere in evidenza la variazione della reazione in funzione della

(1) Journ. of the Chem. Soc., 1875, pag. 828.
(2) Journ. of the Chem. Soc., 1877, pag. 54.

diluizione. Si può obbiettare in primo luogo che anche quì non si tenne giusto conto dell'azione di massa dell'acido. Un peso quasi sempre identico di metallo è posto in presenza di una stessa quantità di acido, qualunque ne sia il titolo. Ora, se questa quantità di acido è tale che per soluzioni concentrate non risente gli effetti dei cambiamenti che nel suo seno avvengono per la soluzione del metallo, non deve accadere lo stesso quando si trattano soluzioni di una certa diluizione, come lo si può direttamente dimostrare cogli stessi dati degli autori. Mi basta a ciò riportare due esperienze fatte una col rame, l'altra collo zinco, in cui gli autori danno le analisi dei gas raccolti in successive fasi della reazione e dopo riuniscono queste analisi per dare la composizione del gas ottenuto durante l'intera reazione.

L'esperienza riferentesi al rame è la XIII presa dalla tavola I:

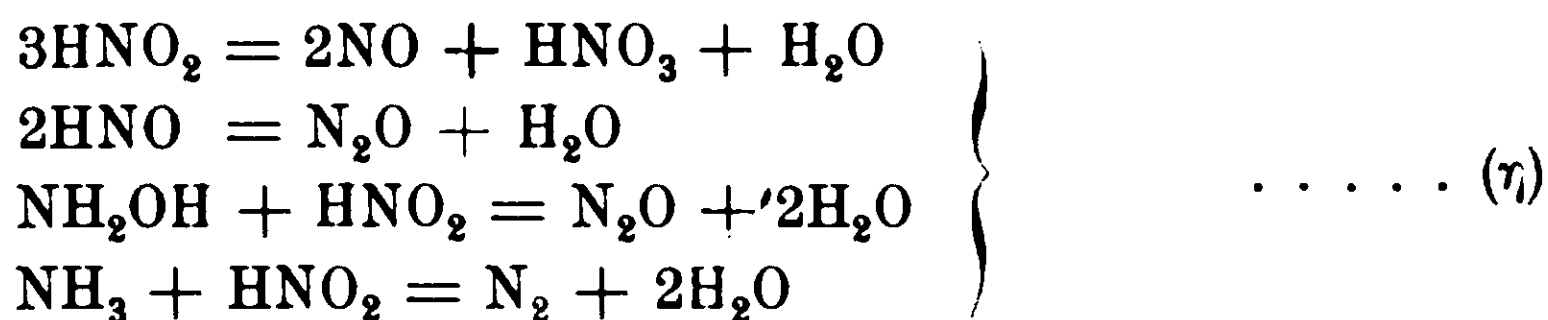
Peso Cu usato	Temp.	Titolo acido usato	cc. gas ottenuti	Composizione centesimale gas		
				NO	N_2O	N
			37, 34	80, 07	16, 07	3, 86
			10, 45	96, 53	1, 57	1, 90
0, 2895	20°	1 : 8	47, 79	83, 67	12, 88	3, 45

L'esperienza che si riferisce allo zinco è la XXXIII presa dalla tavola IV:

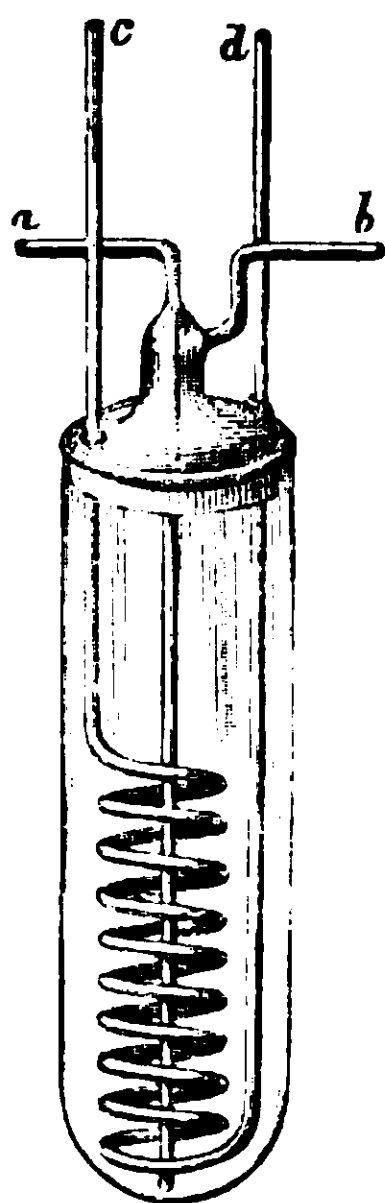
Peso Zn usato	Temp.	Titolo acido usato	cc. gas ottenuti	Composizione centesimale gas		
				NO	N_2O	N
			47, 64	22, 62	70, 79	6, 59
			40, 68	18, 00	73, 78	8, 22
			14, 52	32, 27	61, 23	6, 50
			7, 64	72, 14	19, 54	8, 32
1, 6	10°	1 : 2	110, 48	25, 59	67, 08	7, 33

Resta adunque evidente la variazione della composizione centesimale dei gas raccolti nelle successive fasi dell'esperienza; questa variazione va attribuita quasi esclusivamente all' influenza della massa dell'acido; essa non comparirebbe se si fosse adoperata una massa di acido molto più forte.

Un altro appunto ancora più grave che mi pare dover muovere alle esperienze di Ackworth ed Armstrong si è che essi estraggono il gas dal recipiente in cui producono la reazione con una pompa, ed alle volte riscaldano questo recipiente sino a 60^0, tanto per favorire l'estrazione dei gas, quanto in certi casi per accelerare la reazione. Il riscaldamento altera il modo col quale metallo ed acido reagiscono; ragionando poi secondo gli autori deve esercitare un' influenza secondaria ma grandissima sui prodotti gasosi anche quando sia applicato a reazione finita. Ed in vero essi ammettono (con qualche ragione, come si vedrà in seguito) che i prodotti gasosi provengano dalle seguenti reazioni :

$$\left.\begin{array}{l} 3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O \\ 2HNO = N_2O + H_2O \\ NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O \\ NH_3 + HNO_2 = N_2 + 2H_2O \end{array}\right\} \quad \ldots\ldots (\eta)$$

Si capisce che una elevazione di temperatura agendo nel senso di aumentare la velocità delle reazioni rappresentate da questo sistema di equazioni, il riscaldamento applicato dagli esperimentatori deve far variare la natura dei gas anche quando esso sia applicato a reazione finita. Del resto , anche la semplice applicazione della pompa aspirante deve alterare i prodotti gasosi essendo la prima delle reazioni (η) una reazione reversibile.

20. Nelle prime esperienze da me fatte per studiare la natura dei gas che si volgono per la reazione dello zinco coll'acido nitrico in diversi stati di concentrazione mi sono attenuto ai criterii che mi servirono di guida nelle esperienze precedenti relative alla produzione dell'ammoniaca e dell'acido nitroso. Lo zinco è sempre lo stesso e così pure l'acido; l'azione di massa dell'acido fu esclusa con esperienze preliminari. I gas che si producevano non erano raccolti con pompe aspiranti o con elevazioni di temperatura; si ebbe ogni cura a che la temperatura non variasse prima e dopo

la reazione, ed i gas si raccolsero spostandoli con una corrente di anidride carbonica che serviva anche per agitare.

La reazione fu fatta in apparecchi diversi a seconda che le soluzioni acide erano diluite o concentrate. Per le soluzioni diluite a segno da non dare, per la reazione, sensibile aumento di temperatura, si impiegava semplicemente una boccia a lavaggio Drechsel in cui si poneva il liquido e si teneva il pezzo di zinco sospeso in una spirale di filo di platino attaccata al coperchio. Quando l' anidride carbonica aveva scacciata tutta l'aria, una piccola scossa data all'apparecchio faceva cadere lo zinco nell' acido; naturalmente il platino non veniva in contatto colla soluzione acida.

Le soluzioni concentrate erano invece sperimentate coll' apparecchio quì disegnato. Esso consta di una grossa provetta della capacità di circa 200 cc., munita di un coperchio in vetro che la chiude perfettamente. Il coperchio nella sua parte centrale porta un rialzamento, al vertice del quale è saldato il tubo *a* che va a pescare sino al fondo e serve per l' introduzione nell' apparecchio della corrente di anidride carbonica; lateralmente a questo rialzamento è saldato un altro tubo *b* che è il tubo di sfogo dell' anidride carbonica e dei gas che si svolgono nell' apparecchio. Al coperchio sono pure saldati i tubi *c* e *d* che lo attraversano verticalmente e sostengono sul fondo della provetta un serpentino di vetro a pareti molto sottili ed a spire schiacciate; questo serpentino, che durante la reazione si fa percorrere da una forte corrente di acqua fredda, ha per ufficio di regolare la temperatura dell'acido, segnata da un termometro posto nell' interno della provetta, ed omesso, per semplicità, nel disegno. Per premunirsi poi sempre più contro le possibili variazioni di temperatura, l' intero apparecchio è tenuto durante l'esperienza in un grosso bagno d'acqua. Il pezzo di zinco che deve reagire è anche quì posto in una spirale di filo di platino sospesa al coperchio; con una piccola scossa data all'apparecchio lo si fa cadere nell'acido sottostante.

21. I gas che si svolgono nella reazione studiata sono i vari ossidi dell' azoto ed azoto libero. Tutti i chimici che studiarono l'azione dell'acido nitrico sui metalli, eccetto come notai, Bloxam, sono concordi nel negare lo sviluppo di idrogeno in queste reazioni (1). Volli convincermi che nei gas da me analizzati non vi era idrogeno, e perciò provai a far passare i gas ottenuti in varie esperienze, dopo averli liberati dall' ipoazotide e dal biossido di azoto, su nero di palladio impiegando la disposizione descritta in un mio precedente lavoro (2). Non avendo in nessuna di queste prove ottenuta una sensibile contrazione di volume, resta esclusa la presenza dell'idrogeno.

Dei vari ossidi d'azoto considerai solo i più stabili, cioè l' ipoazotide (NO_2), il biossido (NO) ed il protossido (N_2O) e disposi l'esperienza in modo che tutti i gas che si svolgono passino sopra corpi atti a fissare prima l' ipoazotide e poi il biossido. Restano così i soli protossido d'azoto e l' azoto mescolati ad anidride carbonica dalla quale è facile liberarli e poscia determinarli.

Per fissare ed in pari tempo determinare l'ipoazotide contenuta nei gas studiati utilizzai la nota reazione

$$2NO_2 + 2KHO = KNO_2 + KNO_3 + H_2O \quad \ldots\ldots (\iota)$$

che avviene quando si fa passare una corrente di ipoazotide in una soluzione di potassa caustica o di carbonato potassico tenuto a temperatura ordinaria. I gas trasportati dalla corrente di anidride carbonica si facevano passare attraverso a soluzioni di carbonato potassico contenute in bolle di Liebig (3); a reazione finita si determinava col permanganato potassico l'acido nitroso contenuto

(1) Non volendo attribuire questa produzione dell' idrogeno nell' azione tra sodio ed acido nitrico ad un errore di esperienza, lo si può spiegare supponendo che esso non provenga dall'acido nitrico ma dall' acqua che accompagna l' acido e che il metallo decomporrebbe a preferenza dell'acido.

(2) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Vol. 7°, pag. 219, 2° semestre.

(3) Alle bolle di Liebig è meglio sostituire una o due boccie di lavaggio di Cloez, perchè il carbonato sodico nella prima bolla può essere da vapori acidi convertito interamente in nitrato ed allora si ha, in quel punto, una soluzione acida di nitriti che si decompone dando biossido di azoto (NO). Questo può portare un errore in più nella determinazione del biossido d'azoto.

in ogni bolla e dalla quantità di quest' ultimo si deduceva l' ipoazotide. Prima però di applicare questo metodo di analisi volli accertarmi con esperienze dirette se esso, basato sulla reazione (ι), vale a dare risultati esatti.

Feci passare una corrente di ipoazotide pura, preparata col nitrato di piombo secondo il metodo di Gay-Lussac, attraverso soluzioni di potassa a titolo diverso, ed in porzioni di tali soluzioni determinai (acidificando con acido solforico molto diluito) prima l' acido nitroso col permanganato potassico, poi l' acido nitrico totale col metodo di Schlösing (1). I risultati ottenuti sono indicati nel seguente prospetto, dal quale appare che la quantità di acido nitrico trovata concorda sufficientemente con quella calcolata coll'acido nitroso secondo l'equazione (ι):

N. d'Esper.	titolo soluzione KHO	HNO_2 trovato	HNO_3 calcolato	HNO_3 trovato
219	4 %	gr. 0,0588	gr. 0,1566	gr. 0,1517
220	„	„ 0,0588	„ 0,1566	„ 0,1564
221	15	„ 0,0495	„ 0,1327	„ 0,1317
222	30	„ 0,0640	„ 0,1717	„ 0,1681
223	„	„ 0,0640	„ 0,1717	„ 0,1699

L'ipoazotide venendo in contatto con acqua dà pure origine ad acido nitroso e ad acido nitrico nelle proporzioni di una molecola per ciascuno. L'acqua però non si può impiegare per la fissazione perchè l' acido nitroso si decompone producendo biossido d' azoto. I nitrati alcalini invece, come dimostrai, sono composti stabili.

Per determinare il biossido d' azoto (NO) mi valsi del metodo di Böhmer (2) che si basa sulla proprietà dell' acido cromico di convertire istantaneamente il biossido d' azoto in acido nitrico. Pertanto si facevano passare i gas (liberati dall'ipoazotide) a traverso una bolla di Liebig contenente porzione di una soluzione di 50 gr. di acido cromico in 100 cc. di acido nitrico al 12 per cento e poscia in un piccolo tubo ad U ripieno di cloruro di calcio. L' aumento complessivo di peso della bolla e del tubo ad U

(1) Ann. de Chim. et de Phys. [3] LX. 479.
(2) Zeit. für anal. Chem. XXI, 212 e XXII, 20.

direttamente indica la quantità di biossido d'azoto svoltosi durante la reazione.

22. La corrente di anidride carbonica spogliata dell' ipoazotide e del biossido di azoto e che trasporta solamente protossido di azoto ed azoto, è ricevuta su un bagno di soda concentrata tenuto ad una temperatura di circa 80°. La soda assorbe l'anidride carbonica; resta una miscela di protossido di azoto e di azoto; la temperatura del bagno impedisce che porzione di questi gas vi si disciolga. La miscela dei due gas è, mediante speciali pipette (la cui descrizione ometto per brevità), trasportata nel palloncino di un apparecchio di Hempel per analisi esatte [1].

Il palloncino dell'apparecchio Hempel del quale mi servo, porta due elettrodi di platino. Dopo avere misurato il gas in esso trasportato vi introduco un volume di idrogeno di poco superiore a quello dei gas ivi esistenti e misuro di nuovo. La contrazione che si verifica facendo scattare la scintilla indica la quantità di protossido d' azoto esistente nella miscela analizzata; la differenza poi fra il volume dell'intera miscela e quello trovato del protossido d'azoto esprime la quantità di azoto libero.

23. L'esperienza viene condotta nel modo seguente. Si comincia dall' introdurre nell' apparecchio disegnato a pagina 307, oppure nel caso di soluzioni diluite nella boccia Drechsel, la soluzione di acido nitrico, si mette il pezzo di zinco nella spirale di platino sospesa in quell' apparecchio, lo si chiude ingrassando la smerigliatura per maggior precauzione e si fa passare la corrente di anidride carbonica. In seguito al tubo *b* è disposta una bolla di Liebig contenente soluzione concentrata di carbonato sodico che, oltre a fissare l' ipoazotide, serve a depurare i gas uscenti dallo apparecchio dall'acido nitrico che potrebbero trasportare. Dopo la bolla a carbonato potassico vengono due tubi essiccatori a cloruro di calcio cui tiene dietro l' apparecchio assorbente pel biossido di azoto, cioè una bolla di Liebig pesata, contenente la sopra accennata soluzione di acido cromico ed un piccolo tubo, pure pesato, a cloruro di calcio. I gas vengono dopo condotti e raccolti su bagno di soda mantenuto alla temperatura di circa 80°.

Lo zinco era fatto cadere nella soluzione acida solo quando si

(1) Hempel, Gasanalytische Methoden, 2ª ediz., pag. 49.

era scacciata l'aria da tutto l' apparecchio e l' acido aveva acquistata la temperatura del bagno esterno. Finita la soluzione dello zinco si continuava a lasciar passare la corrente di anidride carbonica fino a che non aumentava più il volume dei gas raccolti sul bagno di soda. Allora si comincia a determinare l'acido nitroso contenuto nella soluzione acida dopo averla diluita con molt'acqua, poscia quello che vi era nella bolla a soda ed infine si tornava a pesare l' apparecchio assorbente del biossido d' azoto dopo averne scacciata l' anidride carbonica. Si analizzavano poscia i gas nello apparecchio Hempel.

La corrente di anidride carbonica dovendo servire, oltre a produrre un' atmosfera inerte ed un veicolo pei gas svolgentisi nella reazione, anche ad agitare la soluzione acida, deve avere una certa rapidità. Bisogna però conciliare gli effetti in modo che la rapidità non sia eccessiva, perchè in tal caso potrebbe dell' ipoazotide sfuggire all' azione del carbonato sodico, e, quel che è peggio, i gas non si asciugherebbero perfettamente prima di entrare nell'apparecchio assorbente del biossido d'azoto.

Tutte le esperienze pei gas furono fatte a temperature che variarono fra 18^0 e 22^0. Siccome non in ognuna di esse mi fu possibile determinare tutti i composti gassosi, così ho pensato di dare prima i risultati relativi all' ipoazotide staccandoli da quelli del biossido e protossido d'azoto e dell'azoto che darò dopo.

24. L' ipoazotide non va dedotta dal solo acido nitroso che si trova nella bolla a carbonato sodico. Come fu già notato per le esperienze fatte per l' acido nitroso, quando si hanno soluzioni acide a titolo superiore al 38 per cento esse si colorano in giallo appena lo zinco vi è lasciato cadere, e la colorazione gialla persiste anche dopo che non aumenta più il volume dei gas raccolti sul bagno di soda. La corrente di anidride carbonica che sposta l'azoto, il suo protossido e biossido non riesce a spostare nel breve tempo in cui agisce l'ipoazotide per la sua maggiore solubilità nel liquido. Per avere pertanto tutta l' ipoazotide bisogna aggiungere a quella che si calcola coll' acido nitroso contenuto nella bolla a carbonato sodico, anche quella che rimane nella soluzione acida e che si deduce, secondo l'equazione

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3 \,, \qquad \ldots . (x)$$

dall' acido nitroso ivi trovato quando la si diluisca con molta acqua evitando possibilmente ogni elevazione di temperatura. Nelle esperienze che riporto fra l' acido nitroso della soluzione acida quando la si è diluita non ve ne può essere di quello prodotto direttamente dalla reazione del metallo sull'acido nitrico perchè i primi risultati da me dati si riferiscono a soluzioni al 38,76 per cento e con tali soluzioni ho dimostrato non può esistere acido nitroso (1).

Appena dunque si arrestava la corrente di anidride carbonica, si apriva il recipiente contenente la soluzione acida, la si versava rapidamente in molta acqua, e poscia si lavava con molt' acqua per perdere il meno possibile di vapori di ipoazotide. — Si capisce, da ciò che si è detto, che in questa determinazione sono inevitabili delle perdite e ciò spiega perchè i risultati, quantunque buoni, non concordino perfettamente.

25. Nel seguente prospetto sono riunite le esperienze che si riferiscono all' ipoazotide. I simboli delle prime tre colonne già si conoscono. Le tre colonne seguenti servono a dare l'acido nitroso derivato dall' ipoazotide e lo si riferisce ad un grammo di zinco; nella prima di queste tre colonne vi è l' acido nitroso rimasto nella soluzione acida, nella seconda quello prodottosi nella bolla a carbonato sodico, nella terza la somma di queste due quantità. Nelle altre due colonne vi è l'ipoazotide calcolata coi numeri della colonna *somma* in base all' equazione (x); essa è riferita ad un grammo di zinco e ne è dato il peso in grammi ed il volume in centimetri cubici. Finalmente sotto (M) nell'ultima colonna vi sono le medie (per ogni soluzione) dei pesi di ipoazotide ottenuta.

Nella tavola stampata alla fine di questa memoria si trova disegnata la curva che rappresenta M; per tale curva le ascisse hanno il solito valore e le ordinate rappresentano il doppio dei decigrammi d'ipoazotide.

(1) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 1° semestre 1892, pag. 67.

N. d' Esp.	HNO_3 %	P	HNO_2 riferito ad 1 gr. di zinco			NO_2 riferito ad 1 gr. Zn		M
			nell'acido	nella bolla	somma	peso gr.	volume cc.	
224	28, 3	—	tracce	—	tracce	—	—	tracce
225	38,76	0,9182	0,06089	0,03267	0,09356	0,18314	88,90	0,17499
226		0,9720	0,06381	0,02846	0,09228	0,18062	87,68	
227		0,9553	0,04024	0,04268	0,08292	0,16230	78,79	
228		0,9439	0,05893	0,02993	0,08885	0,17392	84,43	
229	48,61	0,8821	0,04688	0,08848	0,13535	0,26493	128,61	0,25121
230		0,9949	0,05796	0,06029	0,11824	0,23144	112,35	
231		0,9901	0,07629	0,05067	0,12696	0,24851	120,64	
232		0,8900	0,06349	0,06933	0,13282	0,25998	126,20	
233	53,96	0,9030	0,06929	0,06258	0,13187	0,25812	125,30	0,26475
234		0,9791	0,06154	0,07450	0,13605	0,26630	129,27	
235		0,8652	0,06631	0,06965	0,13596	0,26613	129,19	
236		0,9690	0,04880	0,08183	0,13003	0,25452	123,55	
237		0,9700	0,05796	0,08481	0,14238	0,27869	135,29	
238	68,80	0,9108	0,21779	0,12915	0,34694	0,67910	829,66	0,66883
289		1,1147	0,21727	0,10889	0,32616	0,63842	809,91	
240		1,0549	0,12299	0,20881	0,33180	0,64946	315,27	
241		0,9704	0,24036	0,12152	0,36188	0,70848	343,85	
242	79,00	1,0630	0,31067	0,20451	0,51518	1,00840	489,52	1,01743
243		0,9681	0,88367	0,14504	0,52871	1,03489	502,87	
244		0,9661	0,40661	0,09878	0,50589	0,98925	480,21	
245		0,9110	0,42867	0,10122	0,52989	1,08720	503,49	

N. d'Esp.	HNO_3 %	P	HNO_2 riferito ad 1 gr. di zinco			NO_2 riferito a 1 gr. Zn		M
			nell'acido	nella bolla	somma	peso gr.	volume cc.	
246	90,00	0,9600	0,37269	0,15674	0,52943	1,03630	503,06	1,03627
247		1,0979	0,41838	0,11135	0,52973	1,03689	503,34	
248		1,0438	0,40663	0,11262	0,51925	1,01637	493,38	
249		0,9761	0,37225	0,16700	0,53925	1,05552	512,38	
250	95,00	0,9891	0,41236	0,12785	0,54021	1,05740	513,30	1,03982
251		0,9550	0,41873	0,10352	0,52225	1,02224	496,23	

26. Considerando i valori dell' acido nitroso trovato nella soluzione acida e formatosi nella bolla a carbonato sodico, si resta colpiti dalla irregolarità colla quale si succedono, mentre i valori registrati sotto la seguente colonna sono sensibilmente costanti per lo singole soluzioni. Questo fatto, che va attribuito alla corrente di anidride carbonica che non conserva la stessa velocità per tutte le esperienze, fa capire parte delle difficoltà che si ebbero per ottenere risultati concordanti nelle esperienze eseguite per la determinazione dell'acido nitroso.

La curva che rappresenta l' ipoazotide comincia verso l' ascissa 27, cresce continuamente sino verso l' ascissa 63, ove si innalza bruscamente sino all'ascissa 74, dopo la quale diventa quasi una retta parallela alle ascisse. Da questa curva si ricava che nella reazione tra acido nitrico e zinco non vi ha produzione di ipoazotide per soluzioni a titolo inferiore al 27 per cento, cosa confermata dall' esperienza (si intende nei limiti di temperatura accennati). Il brusco innalzamento presentato dopo l'ascissa 63 mostra che l'ipoazotide che prima si formava in gran parte probabilmente per azioni secondarie, ora comincia a formarsi direttamente dalla reazione tra acido e metallo. E questo è pure confermato dall'andamento rettilineo e parallelo all' asse delle ascisse assunto dalla curva dopo l'ascissa 74.

27. L' azoto, il suo protossido ed il suo biossido sono alquanto

solubili nelle soluzioni di acido nitrico e questo fatto costituisco una difficoltà per l' esperienza sui prodotti gassosi, perchè questi gas vanno spostati dalle soluzioni e non si possono, come si praticò per l'ipoazotide, dosarli in esse. Per le soluzioni a titolo superiore al 18 per cento non avendosi masse liquide troppo rilevanti, la corrente di anidride carbonica riesciva in breve tempo a spostare i gas, tanto che trascorsi 20 minuti circa dopo il termine della reazione non si notava più nessun aumento di volume pei gas raccolti sul bagno di soda. L' esperienza veniva troncata a questo punto, perche si ha ragione di credere che se tutto il protossido di azoto e l'azoto sono spostati dalla soluzione, a maggior ragione deve esserne spostato il biossido di azoto formatosi durante la reazione, che vi è meno solubile. È però giusto osservare che, anche dopo trascorsi i venti minuti, la corrente di anidride carbonica continuerebbe a trasportare, nell'acido cromico, del biossido di azoto quando la si lasciasse agire. Questo biossido di azoto però non può essere prodotto diretto della reazione tra acido nitrico e zinco, ma è un prodotto secondario derivante dalla decomposizione dell' acido nitroso che la reazione ha generato. Della decomposizione dell' acido nitroso va tenuto calcolo volendo la *vera quantità* di biossido d'azoto svolto direttamente dalla reazione.

La cosa cambia per soluzioni diluite, e per soluzioni ad 1,16 per cento si è di fronte a masse liquide più che sufficienti a sciogliere tutto il protossido di azoto e l' azoto che possono formarsi. In questi casi ho dovuto aumentare la durata dell' azione della corrente di anidride carbonica; non ho però tenuto conto del biossido di azoto e mi sono accontentato di fissarlo, non dosarlo. Per l'unica esperienza fatta con soluzione ad 1,16 per cento dopo avere lasciato agire la corrente di anidride carbonica per circa due ore ho portato il liquido alla temperatura di 80° e così ottenni subito il completo spostamento del protossido e dell'azoto.

Siccome poi l' impiego dei soliti pezzi cilindrici di zinco richiedeva, per la loro completa soluzione, un tempo molto lungo e che rendeva impossibile l'esperienza esatta, così essi furono sostituiti con limatura di zinco da me preparata con zinco della stessa qualità dei cilindretti. Tale sostituzione alterando il tempo impiegato dal metallo per sciogliersi, agirà moltissimo sulla pro-

duzione dell'acido nitroso, il che non importa, perchè per queste esperienze non tengo conto del biossido di azoto.

28. Do nel seguente prospetto i risultati che riguardano l'azoto, il protossido ed il biossido. È mantenuto il solito significato ai simboli HNO_3 e P. La colonna (NO) è divisa in due, nella prima delle quali è dato il peso del biossido come è trovato nell' apparecchio di assorbimento, mentre nella seconda sta il volume riferito ad 1 grammo di zinco. Seguono due colonne, ciascuna suddivisa in tre altre; la prima dà i gas espressi in centimetri cubici raccolti sul bagno di soda, e la seconda dà gli stessi gas riferiti però ad un grammo di zinco. Nell' ultima colonna (M) è indicato il valore medio dei volumi di protossido di azoto trovati in ogni serie di esperienze fatte con acido nitrico di eguale concentrazione.

N. d'Esp.	HNO_3	P	NO		Gas raccolti sulla soda			Gas racc. su soda rifer. 1 gr. Zn			M
			Peso trovato	Volume	Totale	N_2O	N	Totale	N_2O	N	
252	1,16	0,6000	—	—	15,28	11,48	3,80	25,47	19,13	6,34	19, 13
253		0,6000	—	—	15,14	13,96	1,18	25,21	23,27	1,97	
254	4,43	0,6000	—	—	13,86	12,84	1,02	23,11	21,40	1,71	21, 87
255		0,6000	—	—	14,58	12,56	2,02	24,31	20,93	3,38	
256		0,6000	0,0072	8,93	19,85	18,22	1,63	33,08	30,37	2,71	
257		0,6000	—	—	15,67	14,36	1,31	26,11	23,93	2,18	
258	10,47	0,6000	0,0105	13,03	—	—	—	—	—	—	24, 98
259		0,5900	—	—	14,49	13,70	0,79	21,57	23,22	1,35	
260		0,6000	—	—	15,17	13,44	1,73	25,28	22,40	2,88	
261		0,8091	0,0045	4,14	35,81	34,16	1,65	44,26	42,23	2,03	
262		0,8720	0,0025	2,13	34,34	32,83	1,47	39,34	37,65	1,69	
263	19,85	0,8959	0,0095	7,89	—	—	—	—	—	—	38, 55
264		0,9480	—	—	38,00	35,85	2,15	40,09	37,82	2,27	
265		0,9451	0,0050	3,94	35,86	34,50	1,36	37,95	36,51	1,44	

N. d'Esp.	HNO_3	P	NO		Gas raccolti sulla soda			Gas racc. su soda rifer. 1 gr. Zn			M
			Peso totale	Volume	Totale	N_2O	N	Totale	N_2O	N	
266	28,80	1,0271	—	—	42,74	38,18	4,56	41,61	37,17	4,44	38,82
267		0,8852	0,0035	2,94	40,99	37,55	3,44	46,30	42,42	3,89	
268		0,9011	—	—	39,12	34,68	4,44	43,41	38,49	4,98	
269		1,0362	0,0085	6,11	42,18	38,56	3,62	40,71	37,21	3,49	
270		0,9702	0,0070	5,37	—	—	—	—	—	—	
271		0,8901	0,0065	5,44	—	—	—	—	—	—	
272	38,76	0,9182	—	—	41,84	40,58	1,26	45,57	44,19	1,37	42,54
273		0,9720	0,0067	5,13	43,59	40,14	3,45	44,84	41,29	3,55	
274		0,9553	0,0055	4,29	43,25	39,73	3,52	45,28	41,59	3,69	
275		0,9489	0,0056	4,42	43,01	40,67	2,34	45,57	43,08	2,49	
276	43,65	1,1448	—	—	51,47	44,31	7,16	44,98	38,73	6,25	38,92
277		0,8821	0,0069	5,82	40,06	35,94	4,12	45,42	40,75	4,67	
278		0,9949	0,0021	1,57	44,05	38,20	5,85	44,28	38,39	5,89	
279		0,9901	0,0077	5,79	41.42	37,46	3,96	41,83	37,83	4,00	
280		0,8900	0,0083	6,26	40,82	—	—	45,81	—	—	
281	53,96	0,9030	—	—	36,89	31,49	5,40	40,85	34,87	5,98	35,57
282		0,9791	0,0075	5,70	41,30	35,61	5,69	42,18	36,37	5,81	
283		0,8652	0,0033	2,84	35,97	31,96	4,01	41,58	36,94	4,64	
184		0,9690	0,0055	4,23	41,39	—	—	42,71	—	—	
285		0,9700	0,0032	2,46	37,08	33,10	3,98	38,22	34,12	4,10	
286	59,21	0,7100	—	—	25,87	22,11	3,76	36,44	31,14	5,30	32,21
287		0,6650	—	--	25,46	22,14	3,32	38,29	33,29	5,00	

N. d'Esp.	HNO_3	P	NO		Gas raccolti sulla soda			Gas racc. su soda rifer. 1 gr. Zn			M
			Peso trovato	Volume	Totale	N_2O	N	Totale	N_2O	N	
288	68,60	0,9108	0,0046	3,76	18,37	13,02	5,35	20,17	14,29	5,88	14,59
289		1,1147	0,0069	4,61	22,79	16,15	6,64	20,44	14,49	5,95	
290		1,0549	0,0060	4,23	23,27	17,24	6,03	22,06	16,34	5,72	
291		0,9704	0,0087	6,68	18,38	12,85	5,53	18,94	13,24	5,70	
292	79,00	0,9681	0,0011	0,85	8,18	4,37	3,81	8,45	4,51	3,94	4,56
293		1,0382	0,0112	8,58	8,91	4,66	4,25	8,03	4,49	4,09	
294		0,9910	—	—	8,15	4,65	3,50	8,22	4,69	8,53	
295	90,00	0,9600	0,0120	9,31	9,05	3,86	5,19	9,42	4,02	5,40	3,88
296		1,0441	0,0065	4,63	8,20	4,06	4,14	7,85	8,89	3,96	
297		0,9761	0,0030	2,29	7,12	3,63	3,49	7,30	3,72	3,58	
298	95,00	0,9891	0,0100	7,53	9,44	4,79	4,65	9,54	4,84	4,70	4,79
299		0,9550	0,0030	2,34	8,29	4,53	3,76	8,68	4,74	3,94	

29. Le quantità di biossido di azoto non hanno fra di loro alcuna relazione, ma presentano differenze relativamente molto grandi anche per esperienze eseguite con soluzioni di una stessa concentrazione. Queste irregolarità aggiunte al fatto che il biossido si presenta in tutte le soluzioni in piccola quantità, lasciano supporre che esso non sia un prodotto diretto della reazione tra acido nitrico e zinco. In un lavoro precedente ho dimostrato che soluzioni di acido nitroso si decompongono con una velocità rispondente alla legge rappresentata dalla relazione;

$$k = \frac{1}{T} \log. \frac{C_0}{C}$$

nella quale k è una costante, T è il tempo, C è la concentrazione

e C_0 la concentrazione iniziale [1]. Ho pure dimostrato [2] che, partendo dalla stessa concentrazione rispetto all' acido nitroso, la costante k nei primi istanti della decomposizione cresce da 0,04 a 4,76 passando da una soluzione di acido nitroso puro ad una soluzione di acido nitroso in acido nitrico al 30 per cento circa. Risulta che k non è sempre lo stesso per varie concentrazioni di acido nitroso in acido nitrico; mi pare però ammissibile che per concentrazioni eguali esso debba crescere nel rapporto di 0,04 a 4,76 passando da una soluzione di acido nitroso puro ad una fatta in acido nitrico al 30 per cento.— Considero le esperienze fatte per la determinazione dell' acido nitroso e del biossido di azoto per la soluzione al 28,3 per cento di acido nitrico. In queste esperienze si sono sempre impiegati 100 cc. di soluzione nitrica; il valore medio della produzione di acido nitroso essendo 0,02734, come risulta dalle esperienze 188-189-190, si è in presenza di soluzioni di acido nitroso di concentrazione tale che, se fosse puro, avrebbe 0,018 per valore della costante di decomposizione k (Esp. V, mia nota), epperò, tenendo la detta proporzione, k avrà il valore 2,14 nella soluzione acida considerata. Quando raccolgo il biossido di azoto lascio agire per 20 minuti, dopo che il metallo è sciolto, la corrente di anidride carbonica, ed è evidente che parte del biossido si deve attribuire alla decomposizione dell'acido nitroso. Ebbene, calcolando appunto in base alla scritta equazione e con $k = 2,14$ la quantità di acido nitroso che vi dovrebbe essere nella soluzione acida subito dopo avvenuta la soluzione del metallo, risulta che durante i 20 minuti in discorso si devono produrre gr. 0,0034 di biossido di azoto. La media del biossido prodottosi nell'esperienza essendo di gr. 0,0064, si vede che quello avutosi direttamente dalla reazione tra acido e metallo va ridotto a gr. 0,0030. Anche questo numero però è troppo forte perchè ad esso bisognerebbe levare il biossido generato sempre dalla decomposizione dell'acido nitroso che va formandosi e decomponendosi mentre l' acido reagisce col metallo.

A ben piccola cosa si ridurrebbe dunque la produzione diretta di biossido di azoto, persino questa piccola quantità però mi pare

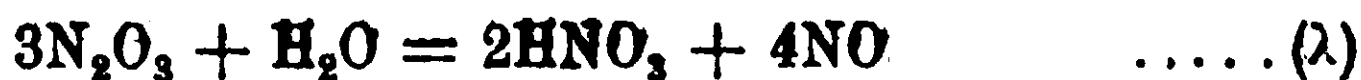
[1] Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Vol. 6°, pag. 265.

[2] Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, 1892, pag. 67, semestre 1°.

si possa attribuire ad un'altra reazione secondaria che, dominando poco per soluzioni a titolo inferiore al 30 per cento, prepondera per soluzioni a titolo superiore, anzi serve in questi casi a spiegare la produzione del biossido che non si può più attribuire a decomposizione dell' acido nitroso. Questa reazione secondaria è dovuta alla formazione di anidride nitrosa (N_2O_3).

La colorazione assunta da certe soluzioni nitriche (massime concentrate ed a freddo) quando reagiscono sullo zinco è indizio della reale produzione di anidride azotosa nelle reazioni studiate. Non ho cercato di determinare questo ossido dell'azoto per la sua instabilità e poi perchè nelle condizioni dell'esperienza si converte in altri composti dell'azoto.

Porzioni di questa anidride nitrosa saranno trasportate dalla corrente di anidride carbonica nella bolla a carbonato sodico destinata a raccogliere l'ipoazotide; quivi essa si decomporrà secondo l' equazione:

$$3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO \quad \ldots\ldots (\lambda)$$

ed il biossido di azoto formatosi sarà trattenuto dall' acido cromico. — Nelle esperienze con soluzioni concentrate non potendosi più ammettere la produzione di acido nitroso, tutto il biossido che si ottiene si potrebbe attribuire alla decomposizione dell' anidride nitrosa, e si potrebbe dal biossido avere una misura di questa anidride. Appare che essa non deve essere molta se dall' anidride carbonica è stata estratta interamente dalla soluzione acida. Ammettendo poi che ne sia rimasta nella soluzione acida, essa non può avere influenzato le determinazioni fatte col permanganato potassico per trovare l' ipoazotide perchè all' atto della diluizione della soluzione si decompone secondo l'equazione (λ) ed il biossido resta esportato.

I valori dell' azoto concordano fra di loro molto più di quelli del biossido di azoto. L' azoto si presenta ad ogni concentrazione e prescindendo da quello trovato per la soluzione ad 1,16 per cento, che potrebbe essere affetto da errori di esperienza, esso cresce sino a presentare un massimo non tanto spiccato verso il 50 per cento. Sembra che esso tenda a scomparire al crescere della diluizione; per grandi concentrazioni invece pare si man-

tenga costante. — La quantità di azoto riferita ad un grammo di zinco è piccola e resta piccola per ogni concentrazione; è utile però notare che, per soluzioni concentrate molto, essa costituisce pressocchè la metà dei gas raccolti nel bagno di soda.

Fra i prodotti gassosi quello che merita la massima attenzione e per la quantità colla quale si produce e per la costanza dei risultati, è il protossido di azoto. Per esso ho nei soprastante prospetto dati i valori M per ogni soluzione ed ho nell'unita tavola disegnata la curva che ne rappresenta la variazione. L'andamento di questa curva non è tanto regolare. Essa passa per la origine, e con acqua pura è naturale non si produca protossido di azoto. Presenta un massimo verso l'ascissa 40 ed ha un minimo verso l'assissa 86.

Senza entrare per ora in ulteriori discussioni su questi prodotti gassosi, mi limito a notare che la curva del protossido di azoto presenta un forte abbassamento tra le ascisse 55 e 74 appunto in corrispondenza del forte innalzamento della curva dell'ipoazotide.

V.

Determinazione della quantita di acido nitrico che reagisce collo zinco.

31. Prima di passare allo studio della velocità di reazione ho creduto bene determinare le quantità di acido nitrico consumate dallo zinco per sciogliersi in soluzioni a varia concentrazione, potendo tali quantità fornire degli indizi sull'andamento della reazione. Tale misura è però molto difficile da eseguire. Si è visto quante difficoltà si incontrano nell'avere una determinazione sufficientemente esatta di alcuni dei prodotti finali della reazione tra zinco ed acido nitrico, e si capisce che la quantità di acido impiegata deve dipendere dal complesso di tutti i fattori che possono far variare questi prodotti. Oltre queste difficoltà bisogna annoverare quelle proprie della determinazione, non indifferenti per soluzioni concentrate, quelle derivanti da perdite di soluzione per evaporazione od altre cause meccaniche, quelle finalmente dovute ad azioni tra i prodotti della reazione e l'acqua della soluzione o l'aria.

Nell'eseguire le esperienze di cui quì riporto i risultati si ebbe ogni cura per eliminare tutte le cause perturbatrici od almeno per renderle sempre costanti. Per quanta diligenza però si usasse non fu possibile avere risultati fra loro bene concordanti neppure per soluzioni di un ugual grado di concentrazione; per questa ragione riporto le esperienze relative solo ad alcune soluzioni.

Le masse di acido indicate sono misurate coll'unità già definita e stanno nella colonna M; le intestazioni delle altre colonne non hanno bisogno di ulteriore spiegazione. Per soluzioni concentrate non ho fatto esperienze fuorchè per quelle al 70 per cento, dovendosi in tali condizioni usare precauzioni molto grandi e non potendosi, ad onta di esse, eliminare tutte le cause di errore.

N. d'Esp.	HNO_3	M	P	HNO_3 consumato	HNO_3 consumato da 1 gr. di Zn
300		5	0,6395	1,7979	2,8114
301	0, 20	3	0,6604	1,6379	2,4802
302		2	0,6560	1,3906	2,1198
303		5	0,8322	2,2298	2,6794
304	0, 40	3	0,8452	2,1543	2,5489
305		2	0,7467	1,7540	2,3436
306		1, 5	0,7922	1,7706	2,2350
307	0, 79	5	0,6780	1,4625	2,1571
308		1, 5	0,7446	1,4899	2,0010
309		5	0,7338	1,6043	2,1863
310	0, 98	3	0,7219	1,6427	2,2755
311		2	0,6689	1,3812	2,0649
312		1, 5	0,7830	1,6978	2,1683

N. d' Esp.	HNO_3	P	P	HNO_3	
				consumato	consumato da 1 gr. di Zn
313	1,95	5	0,7598	1,7757	2,3371
314		3	0,7555	1,7060	2,2581
315		2	0,7317	1,6380	2,2386
316		1,5	0,7972	1,8082	2,2693
317	3,82	7	1,0018	2,7040	2,0991
318		7	1,1788	3,0330	2,5730
319		7	1,0969	2,7410	2,4989
320	4,72	7	1,3063	3,3010	2,5270
321		7	1,1751	2,8570	2,4313
322		7	1,2809	3,3170	2,5896
323		7	1,1391	2,5845	2,5845
324	8,76	5	2,2762	5,4717	2,4049
325		3	2,2268	6,0220	2,7043
326		1,5	2,1809	4,6922	2,1515
327		2	1,8786	4,2459	2,2601
328	15,92	5	2,5603	5,8826	2,2976
329		2	2,7689	6,1453	2,2194
330		7	2,2469	5,5534	2,4716
331		7	2,7341	6,5138	2,3825
332		7	2,6383	5,9714	2,2634
333	70,00	9	1,1986	3,1860	2,6581
334		9	1,2810	3,3780	2,6370
335		10	1,4934	3,8720	2,5928

Esaminando i numeri esprimenti l' acido nitrico consumato da un grammo di zinco si vede che vi è incertezza nella prima cifra decimale, cosa che si poteva già prevedere per le osservazioni sopra fatte. Dal complesso di tali numeri si può solo dedurre che la quantità di acido nitrico consumata da un grammo di zinco per sciogliersi in soluzioni di acido a differente concentrazione, varia ben poco al cambiare della concentrazione. Un tal fatto si può desumere esaminando le curve che rappresentano le produzioni di acido nitroso, protossido di azoto, ipoazotide ed ammoniaca in funzione della concentrazione. Si vede infatti dalla tavola che prima dell'ascissa 50 le curve dell'ammoniaca, acido nitroso, protossido di azoto hanno ordinate molto alte, mentre dopo quell'ascissa le loro ordinate sono basse, ma s' innalzano molto quelle della curva dell' ipoazotide.

VI.

Velocità di soluzione dello zinco nell'acido nitrico.

32. I metodi proposti ed impiegati con successo per misurare la velocità di soluzione dei metalli negli acidi, consistono o nella determinazione della perdita di peso del metallo, od in misure di gas che si svolgono nella reazione. I metodi di quest'ultima specie sono molto speditivi, forniscono un' idea continua dell' andamento del fenomeno, presentano però, insieme agli errori inevitabili in una misura di gas in simili condizioni, l' inconveniente dovuto al non essere sempre uniforme la reazione tra acido e metallo, neppure quando il metallo è lo zinco e l' acido il solforico diluito. Nelle mie esperienze sull'azione dell'acido nitrico sullo zinco sono poi affatto impraticabili, perchè, oltre la non uniformità della reazione, si resta in presenza di una miscela di gas aventi diversi coefficienti di solubilità nei liquidi trattati. Perciò dovetti seguire il metodo ponderale.

Nelle ricerche sulla velocità di reazione tra un metallo ed un acido usualmente si immerge in una data quantità di soluzione acida il metallo, e si cerca di mantenere in esso costante la superficie esposta all'azione dell'acido. Si misurano le perdite di peso od i gas svolti al variare della concentrazione dell' acido esperi-

mentando sempre nella medesima porzione di soluzione. Io, per determinare la velocità di soluzione in funzione della concentrazione dell'acido, ho cambiato la concentrazione sperimentando con soluzioni acide a titolo diverso invece di esaurire l'acido contenuto in una stessa porzione. Operando in tal modo si elimina anche la piccola influenza dovuta al sale metallico cho si forma.

Siccome nelle mie esperienze voleva determinare la velocità di reazione solo in funzione della concentrazione dell'acido, così ebbi cura di impiegare sempre quantità di acido tali da eliminare la influenza dell'azione di massa. Le velocità quindi che darò in seguito per soluzioni di varia concentrazione si possono nel calcolo dei risultati ritenere fatte nel seno di una massa infinita di liquido che si manteneva a titolo inalterato.

Nelle mie esperienze eliminai l' azione della temperatura mantenendola sempre costante, ed a ciò tenni per 18 ore le soluzioni, prima di impiegarle, nel ghiaccio fondente, e durante le esperienze le circondavo pure di ghiaccio fondente. In tali condizioni la esiguità della massa dello zinco in rapporto di quella della soluzione acida, la piccolissima quantità di metallo che si scioglie durante la reazione e la buona agitazione permettevano di credere che durante l'esperienza la temperatura si mantenesse costante, o tutto al più subisse insignificanti variazioni.

Ottenni l'agitazione in due modi. Nelle esperienze fatte con soluzioni aventi un grado di concentrazione inferiore al 3 per cento faceva muovere il pezzo di zinco in seno alla soluzione; invece quando si sperimentava con un acido più concentrato, lo zinco era tenuto fermo e si agitava la soluzione. Coll' artificio che quì descrivo si otteneva di rendere confrontabile l' agitaziono nei due generi di esperienze. Un motore a gas, che si manteneva sempre regolato sulla stessa velocità, metteva in moto un albero verticale, e da questo il movimento si trasmetteva, mediante puleggie di eguali diametri, a due altri alberi pure verticali. Era il movimento (di eguale velocità angolare) di questi due ultimi alberi che si utilizzava per l'agitazione. Per soluzioni a titolo inferiore al 3 per cento, ad ognuno di questi alberi veniva congiunta un' asta di vetro che pescava nella soluzione (contenuta in capsule di vetro) e che era piegata ad angolo retto alcuni centimetri sotto la superficie libera del liquido. All'estremità di quest' asta orizzontale,

egualmente lunga pei duo alberi, veniva, mediante mastice inattaccabile dall'acido nitrico, applicato il pezzo di zinco sperimentato. Si impiegavano per tal modo contemporaneamente due porzioni della stessa soluzione; i risultati restavano controllati e se ne faceva la media quando erano abbastanza concordanti; in caso contrario si ripeteva la prova.

Nel caso in cui le soluzioni erano concentrate e non mi permettevano l'impiego di grandi capsule, le ponevo in vasi cilindrici a fondo piatto ed ai due alberi motori sospendevo due lastre rettangolari di vetro, le quali distavano solo un millimetro dal fondo dei cilindri. Le lastre avevano una larghezza inferiore di circa un centimetro al raggio dei cilindri, così che, essendo leggermente inclinate, il loro movimento produceva un movimento in tutta la massa liquida. In queste esperienze lo zinco veniva introdotto nella soluzione abbassando verticalmente una piccola asticella di vetro che all' estremità inferiore era piegata orizzontalmente per un tratto di circa 2 millimetri al termine del quale era fissato lo zinco. Si disponeva la piccola branca orizzontale dell' asticella tangenzialmente al movimento del liquido ed il più vicino possibile alla lastra mobile di vetro. Siccome quì importava di rendere la velocità del liquido nei punti in cui toccava lo zinco eguale a quella che aveva lo zinco per soluzioni diluite, così la distanza tra il margine esterno della lamina di vetro ed il suo asse di rotazione era di soli 2 o 3 millimetri inferiore alla lunghezza delle branche orizzontali dei bastoncini mobili che portavano lo zinco per le soluzioni diluite. Si ottennero così risultati confrontabili coi due metodi di agitazione, ed infatti in esperienze di confronto fatte per una soluzione a circa 3 per cento di acido nitrico, ottenni per velocità di attacco

0,0085 collo zinco mobile
0,0080 collo zinco fisso.

33. Lo zinco impiegato era puro; esso dava appena lievissimo indizio di tracce di ferro. Per poi essere sicuro che ogni pezzo avesse la stessa struttura e composizione, feci fondere, elevando il meno possibile la temperatura, una certa quantità del metallo e la gettai entro stampi cilindrici, tenuti in un bagno di sabbia

riscaldato omogeneamente che lasciai raffreddare molto lentamente. Alcuni dei cilindri avevano un diametro di circa 15 mm. ; altri invece di soli 4 mm.. Da tali cilindri, dopo averne bene calibrata al tornio la superficie esterna, venivano tagliati dei dischi (altezza mm. 1,4 pei grossi, mm. 0,3 pei piccoli) che erano i pezzi impiegati in ogni esperienza, i più grossi per le soluzioni in cui il metallo è mobile. Questi dischi, oltre essere lavorati tutti cogli stessi ferri, erano puliti nello stesso modo prima dell'esperienza con carta a smeriglio fine e poi con carta senza colla.

Determinai con uno sferometro (1) l'altezza di ogni disco ; da questa altezza, dal peso del disco, dalla densità del metallo dedussi il raggio della circonferenza di base e poscia la superficie del disco. Così misurando la superficie esterna si potrebbero commettere errori per la possibile presenza di vuoti nell' interno del metallo ; questo pericolo però resta escluso e dal non avere mai trovato alcuni di questi vuoti nella lavorazione dei dischi e dal corrispondersi molto bene la superficie dei vari dischi pei vari loro pesi. La superficie dei dischi non era interamente esposta all'azione dell' acido; si deduceva da essa la porzione coperta nei punti di sospensione, porzione che si misurava esattamente ad ogni esperienza.

Nel calcolo delle mie esperienze non tengo conto della variazione di superficie dei dischetti di zinco impiegati ; per la forma loro molto appiattita la variazione di superficie per la perdita di peso subita è piccolissima e per conseguenza l' errore che si introduce nel calcolo è trascurabile.

34. Usando tutte queste cautele si ha anche il vantaggio di avere nei due sistemi di esperienze lo zinco che presenta sempre la stessa figura. Infatti, la figura del pezzo metallico ha grande influenza sulla velocità d'attacco, come dimostrò Van der Vliet (2) colle sue esperienze, e come accennarono più recentemente Spring e Van Aubel (3). Questa influenza è molto piccola per soluzioni diluite come lo mostrano le seguenti mie esperienze.

(1) Questo strumento mi fu gentilmente prestato dal Prof. G. Basso, al quale porgo anche quì le più sentite grazie.

(2) Pogg. Ann. XLVIII, 315. Lo studio è fatto collo zinco e l'acido solforico diluito.

(3) Ann. de Phys. et de Chim. [6] XI, 519.

Da uno dei cilindri a diametro maggiore, fusi per la preparazione dei dischi accennati, feci tagliare due dei soliti dischi, due coni a base circolare, due sfere e due tori, avendo cura, per evitare possibili variazioni di struttura, di farli tagliare alternativamente. La superficie di questi solidi fu esattamente misurata, resa tersa in modo eguale per tutti, e quindi essi furono sospesi alle aste mobili di vetro e per tempi eguali fatti girare in una soluzione di acido nitrico a 0,98 per cento.

In questa tavola sono riportati i pesi di zinco scioltisi in un minuto per ogni centimetro quadrato di superficie:

N. d' Esp.	Forma dello zinco impiegato	Peso dello zinco	Superficie esposta	Peso di zinco scioltosi	M
336	disco	1,6661	3,647	0,00238	0, 00246
337		1,6701	3,424	0,00254	
338	cono	5,2841	5,421	0,00231	0,00230
339		5,5739	5,193	0,00229	
340	sfera	14,7019	5,915	0,00254	0, 00264
341		14,4251	5,663	0,00271	
342	toro	7,0362	9,612	0,00212	0, 00224
343		7,1090	9,710	0,00236	

Secondo queste esperienze la superficie più intaccata sarebbe la sferica; resta così confermato ciò che affermarono Spring e Van Aubel nel lavoro sopra citato.

35. Ho voluto provare l'influenza del sale formatosi nella velocità di reazione per la soluzione diluita a 0,98 per cento. Per ciò fare determinai la perdita di peso di soliti dischi, impiegando soluzioni di nitrato di zinco a titolo crescente; nel seguente prospetto una tale perdita è riferita ad un minuto e ad un centimetro quadrato di superficie metallica; per *Titolo in* $Zn\ (NO_3)_2$ si

intende la quantità di nitrato di zinco contenuta in 100 cc. di soluzione.

N. d' Esp.	Peso zinco	Superficie zinco	Titolo in $Zn(NO_3)_2$	Zinco sciolto	M
344	1,6676	3,671	0,1641	0,00246	0, 00243
345	1,6690	3,535		0,00240	
346	1,6939	3,674	0,4923	0,00246	0, 00249
347	1,6450	3,506		0,00253	
348	1,6831	3,604	0,8205	0,00253	0, 00250
349	1,6651	3,526		0,00248	
350	1,6520	3,453	1,6411	0,00271	0, 00268
351	1,6831	3,566		0,00262	

Come già ha trovato Kajander (¹), la velocità di soluzione cresce debolmente al crescere del titolo del sale; non ho potuto verificare se vi sia un massimo in questo accrescimento per le forti quantità di sale metallico che si richiedono nelle mie esperienze fatte su cinque litri di soluzione.

36. I risultati da me ottenuti per la variazione della velocità di soluzione dello zinco nell' acido nitrico in funzione della sola concentrazione dell'acido sono riuniti nella seguente tavola nella quale i simboli HNO_3 e P indicano, come nelle altre tavole, il titolo dell'acido ed il peso dello zinco in grammi; S indica la superficie metallica in centimetri quadrati, T la durata dell'esperienza espressa in minuti primi, P′ il peso dello zinco dopo l'esperienza. M è la media dei valori $\frac{P-P'}{ST}$, valori che indicano la velocità in

(¹) " Sulla velocità delle reazioni chimiche ". Giornale della società fisico-chimica di Pietroburgo 1881. Un sunto molto ristretto si trova sui Ber. der Deut. Chem. Ges. XIV, pag. 2053 e 2676.

questione. Questa velocità per le premesse fatte è la *quantità* (in grammi) *di zinco che una quantità infinita di soluzione acida di un dato titolo scioglie in un minuto primo su un centimetro quadrato di superficie.*

Nella tavola posta in fine della memoria ho disegnato la curva che rappresenta la velocità in funzione della concentrazione, per tale curva le ascisse conservano il solite valore e le ordinate danno la metà del valore M . 1000.

Le velocità per soluzioni sino al 3,82 per cento furono determinate facendo muovere lo zinco.

N. d'Esp.	HNO_3	P	S	T	P′	P — P′	$\frac{P - P'}{ST}$	M
352	0,10	1,6712	3,780	540	1,2490	0,4222	0,00021	0,00021
353		1,6331	3,522	»	1,2280	0,4051	0,00021	
354	0,13	1,6792	3,523	360	1,2600	0,4192	0,00033	0,00033
355		1,6848	3,571	»	1,2700	0,4148	0,00032	
356	0,20	1,6560	3,689	215	1,2829	0,3731	0,00047	0,00045
357		1,6611	3,660	»	1,3278	0,3333	0,00042	
358	0,40	1,6649	3,723	240	0,8661	0,7988	0,00089	0,00090
359		1,6630	3,723	»	0,8571	0,8059	0,00090	
360	0,57	1,6650	3,702	180	0,7550	0,9100	0,00137	0,00146
361		1,6770	3,224	»	0,7774	0,8996	0,00155	
362	0,79	1,6790	3,675	147	0,7070	0,9720	0,00180	0,00173
363		1,6878	3,557	110	1,0364	0,6514	0,00166	
364	0,98	1,6661	3,647	60	1,1450	0,5211	0,00238	0,00246
365		1,6701	3,424	»	1,1480	0,5221	0,00254	

N. d'Esp.	HNO_3	P	S	T	P'	P — P'	$\frac{P-P'}{ST}$	M
366	1,31	1,6761	3,669	30	1,3270	0,3491	0,00317	0,00333
367		1,6680	3,466	»	1,3060	0,3620	0,00348	
368	1,95	1,6747	3,681	30	1,1703	0,5044	0,00457	0,00469
369		1,6740	3,412	»	1,1811	0,4929	0,00481	
370	2,78	1,6851	3,646	20	1,1721	0,5130	0,00703	0,00682
371		1,6399	3,516	»	1,1751	0,4648	0,00661	
372	3,82	1,6673	3,518	15	1,1951	0,4722	0,00895	0,00866
373		1,6780	3,640	»	1,2202	0,4578	0,00838	
374	4,72	0,0577	0,182	10	0,0380	0,0197	0,01081	0,01027
375		0,0500	0,169	»	0,0321	0,0179	0,01059	
376		0,0520	0,172	»	0,0341	0,0179	0,01038	
377		0,0570	0,181	»	0,0401	0,0169	0,00933	
378	8,76	0,0397	0,151	10	0,0161	0,0236	0,01562	0,01628
379		0,0420	0,155	»	0,0161	0,0259	0,01670	
380		0,0388	0,150	»	0,0158	0,0230	0,01537	
381		0,0411	0,154	»	0,0143	0,0268	0,01745	
382	16,70	0,0344	0,142	5	0,0182	0,0162	0,02282	0,02257
383		0,0321	0,138	»	0,0172	0,0149	0,02159	
384		0,0489	0,167	»	0,0289	0,0200	0,02394	
385		0,0309	0,134	»	0,0160	0,0149	0,02193	

N. d'Esp.	HNO_3	P	S	T	P'	P—P'	$\frac{P-P'}{ST}$	M
386		0,0449	0,160	5	0,0251	0,0198	0,02473	
387		0,0434	0,157	»	0,0250	0,0184	0,02337	
388	19,00	0,0372	0,147	»	0,0202	0,0170	0,02316	0,02363
389		0,0468	0,163	»	0,0271	0,0197	0,02413	
390		0,0342	0,142	»	0,0181	0,0161	0,02274	
391		0,0500	0,169	5	0,0283	0,0217	0,02568	
392	25,16	0,0390	0,150	»	0,0202	0,0188	0,02508	0,02507
393		0,0501	0,169	6	0,0254	0,0247	0,02434	
394		0,0441	0,159	5	0,0241	0,0200	0,02519	
395		0,0341	0,141	5	0,0171	0,0170	0,02405	
396	30,05	0,0449	0,160	»	0,0252	0,0197	0,02461	0,02458
397		0,0529	0,174	»	0,0321	0,0208	0,02391	
398		0,0511	0,171	»	0,0291	0,0220	0,02575	
399		0,0511	0,171	5	0,0328	0,0183	0,02142	
400	31,30	0,0439	0,158	»	0,0259	0,0180	0,02273	0,02190
401		0,0490	0,167	»	0,0302	0,0188	0,02249	
402		0,0510	0,171	»	0,0331	0,0179	0,02097	
403		0,0500	0,169	5	0,0320	0,0180	0,02130	
404	33,76	0,0501	0,169	»	0,0340	0,0161	0,01904	0,02030
405		0,0410	0,153	»	0,0239	0,0171	0,02229	
406		0,0488	0,167	»	0,0328	0,0160	0,01917	
407		0,0551	0,179	5	0,0362	0,0189	0,02126	
408	38,51	0,0449	0,160	»	0,0276	0,0173	0,02166	0,02024
409		0,0460	0,162	»	0,0310	0,0150	0,01852	
410		0,0498	0,169	»	0,0332	0,0166	0,01969	

N. d' Esp.	HNO_3	P	S	T	P'	P — P'	$\frac{P - P'}{ST}$	M
411	42,82	0,0400	0,152	5	0,0247	0,0153	0,02019	0,02047
412		0,0510	0,171	»	0,0332	0,0178	0,02086	
413		0,0371	0,147	»	0,0220	0,0151	0,02060	
414		0,0431	0,157	»	0,0269	0,0162	0,02064	
415	45,40	0,0570	0,181	5	0,0408	0,0162	0,01789	0,01901
416		0,0481	0,166	»	0,0320	0,0161	0,01943	
417		0,0350	0,143	»	0,0210	0,0140	0,01958	
418		0,0441	0,159	»	0,0289	0,0152	0,01914	
419	49,72	0,0450	0,160	5	0,0319	0,0131	0,01634	0,01667
420		0,0420	0,155	»	0,0291	0,0129	0,01665	
421		0,0460	0,162	»	0,0330	0,0130	0,01605	
422		0,0500	0,169	»	0,0351	0,0149	0,01763	
423	52,97	0,0571	0,181	6	0,0420	0,0151	0,01388	0,01348
424		0,0352	0,143	»	0,0230	0,0122	0,01419	
425		0,0511	0,171	»	0,0380	0,0131	0,01277	
426		0,0479	0,165	»	0,0349	0,0130	0,01311	
427	58,00	0,0349	0,143	5	0,0281	0,0068	0,00952	0,00932
428		0,0390	0,150	»	0,0322	0,0068	0,00907	
429		0,0341	0,141	»	0,0271	0,0070	0,00990	
430		0,0299	0,134	»	0,0240	0,0059	0,00879	
431	63,48	0,0542	0,176	8	0,0449	0,0093	0,00660	0,00662
432		0,0491	0,167	»	0,0400	0,0091	0,00678	
433		0,0541	0,174	»	0,0446	0,0095	0,00683	
434		0,0579	0,183		0,0488	0,0091	0,00631	

N. d'Esp.	HNO_3	P	S	T	P'	P—P'	$\frac{P-P'}{ST}$	M
435	67,00	0,0313	0,137	10	0,0230	0,0083	0,00608	0,00554
436		0,0390	0,150	11	0,0301	0,0089	0,00540	
437		0,0452	0,161	10	0,0381	0,0081	0,00442	
438		0,0208	0,131	»	0,0202	0,0078	0,00596	
439	70,40	0,0562	0,180	10	0,0440	0,0122	0,00679	0,00599
440		0,0670	0,198	»	0,0551	0,0119	0,00600	
441		0,0562	0,180	»	0,0461	0,0101	0,00562	
442		0,0579	0,183	»	0,0471	0,0108	0,00591	
443		0,0307	0,136	»	0,0230	0,0077	0,00568	
444	76,00	0,0490	0,167	10	0,0348	0,0142	0,00849	0,00854
445		0,0539	0,176	»	0,0390	0,0149	0,00848	
446		0,0521	0,172	»	0,0386	0,0135	0,00783	
447		0,0510	0,171	»	0,0350	0,0160	0,00937	
448	82,28	0,0468	0,163	10	0,0249	0,0219	0,01340	0,01308
449		0,0438	0,158	»	0,0320	0,0118	0,01243	
450		0,0568	0,181	»	0,0351	0,0217	0,01201	
451		0,0480	0,165	»	0,0240	0,0240	0,01450	
452	96,50	0,0432	0,157	10	0,0180	0,0252	0,01603	0,01760
453		0,0350	0,143	8	0,0147	0,0203	0,01774	
454		0,0377	0,148	10	0,0121	0,0256	0,01733	
455		0,0570	0,181	»	0,0220	0,0350	0,01933	

37. Per soluzioni diluite i numeri trovati per la velocità indicano abbastanza bene che essa cresce proporzionalmente alla concentrazione dell'acido; ed anche la curva disegnata nella tavola

si riduce, in corrispondenza a tali soluzioni, ad una retta che passa pel punto O ed è molto inclinata. Si verifica in queste condizioni la legge già enunciata da Boguski ([1]) sulla proporzionalità tra la velocità di attacco e la concentrazione. Come però ha mostrato Kajander ([2]) questa legge di Boguski cessa ben presto di verificarsi; il rapporto tra i numeri trovati per V e le concentrazioni va sempre più differenziandosi da quello della semplice proporzionalità; la curva V devia sempre più dell'andamento rettilineo assunto da principio. La curva continuando ad elevarsi presenta un massimo non troppo sentito per l'ascissa 25, dopo l'ascissa 30 essa discende bruscamente, si conserva parallela all' asse delle ascisse tra 33 e 42; da questo punto essa discende, presenta un minimo per l'ascissa 68 e quindi cresce di nuovo senza però raggiungere l'altezza che aveva tra le ascisse 15 e 45.

Kajander nei suoi studi sulla soluzione del magnesio in vari acidi ha trovato delle relazioni tra la velocità di soluzione del metallo, l'attrito interno e la conducibilità elettrica della soluzione acida. Per vedere se un nesso fra queste grandezze esiste anche nel caso da me studiato, ho nella tavola unita disegnate le curve dell'attrito interno in base ai dati di Graham ([3]) e della resistenza elettrica in base ai dati di Kohlrausch e Grotrian ([4]). Stante la scarsezza dei dati non ho disegnato le curve per tutte le concentrazioni; il tratto però disegnato è sufficiente a mostrare che realmente velocità di attacco, attrito interno e resistenza elettrica devono fra loro avere qualche relazione. Il minimo della velocità di attacco corrisponde al massimo dell' attrito interno, il rapido decremento della resistenza elettrica corrisponde al rapido incremento della velocità di attacco, il minimo ed il massimo di queste due ultime curve si corrispondono pure quasi esattamente. Si hanno cioè relazioni dello stesso ordine di quelle trovate da Kajander.

Confrontando la curva da me trovata con quelle trovate da

([1]) Ber. der Deut. Chem. Ges. IX, 1646.

([2]) Lavoro citato.

([3]) Ann. der Chem. und. Pharm. CXXIII, 90.

([4]) Pogg. Ann. CLIV, 220. Si sono presi i dati per la temperatura meno elevata.

Kajander per la soluzione del magnesio in vari acidi e da Spring e Van Aubel [1] per la soluzione dello zinco pure in vari acidi, si osserva che per gli acidi minerali comuni le curve sono rappresentate quasi da rette che salgono molto rapidamente, raggiungono un massimo che tosto abbandonano per scendere di nuovo rapidamente e quasi rettilineamente, sino a che in prossimità dell'asse delle ascisse si piegano e diventano pressochè assintotiche rispetto a questo asse. In generale mancano dati per soluzioni a titolo superiore al 50 per cento di acido. La curva da me trovata si comporta diversamente; il massimo non è raggiunto bruscamente e con percorso rettilineo; quando la curva ha passato il massimo non discende subito, ma si conserva per qualche tratto persino parallela all' asse delle ascisse; essa poi presenta un minimo. Un siffatto andamento è presentato pure dalle curve date da Kajander per l'acido fosforico e per alcuni acidi organici; non si ha quì il minimo probabilmente perchè, come ho già notato, tali curve furono tracciate per soluzioni non concentrate. Questa analogia tra l'acido nitrico, l'acido fosforico ed alcuni acidi organici non è isolata; tali acidi, al pari del nitrico, sono ridotti dai metalli in composti meno ossigenati, mentre gli altri acidi che originano curve dell'altra specie difficilmente e solo per eccezionali condizioni sono ridotti dai metalli.

38. La curva rappresentante la velocità di attacco dell' acido nitrico sullo zinco in funzione della concentrazione presenta sul principio un andamento così regolare che volli calcolarne l' equazione col metodo dei minimi quadrati per la porzione compresa tra le ascisse 1,31 e 30,05. Se con V indico la velocità ottenuta nelle esperienze e con C la concentrazione, cioè il peso di HNO_3 contenuto in 100 parti in peso di soluzione nitrica, il valore di V è dato dalla seguente equazione:

$$V = 1,536.10^{-3} + 1,935.10^{-3}\,C - 3,931.10^{-5}\,C^2 ,$$

cioè da un' equazione di secondo grado nella concentrazione. Il termine in C^3 si può omettere perchè sarebbe espresso da una costante moltiplicata per 10^{-7} e per conseguenza darebbe un nu-

[1] Lavori citati.

mero in cui la prima cifra significativa dopo la virgola occuperebbe tutt'al più il sesto posto e non potrebbe influenzare V che è calcolato sino alla quinta cifra decimale.

Il seguente prospetto mostra come la data equazione bene rappresenti il fenomeno studiato :

C	V		△	△²
	osservata	calcolata		
1,31	0,00333	0,00400	— 0, 00067	4489.10⁻¹⁰
1,95	0,00469	0,00509	— 0, 00040	1600.
2,78	0,0068?	0,00662	+ 0, 00020	400.
3,82	0,00866	0,00836	+ 0, 00030	900.
4,72	0,01027	0,00979	+ 0, 00048	2304.
8,76	0,01628	0,01547	+ 0, 00081	6561.
16,70	0,02257	0,02289	— 0, 00032	1024.
19,00	0,02363	0,02421	— 0, 00058	3364.
25,16	0,02507	0,02534	— 0, 00027	729.
30,05	0,02458	0,02419	+ 0, 00039	1521.
				$\Sigma\Delta^2 = 22692.10^{-10}$

Si ha :

$$\mu = \sqrt{\frac{22692 \,.\, 10^{-10}}{7}} = 0{,}00057$$

$$E = 0{,}6745 \,.\, \mu = 0{,}00038 \,.$$

L' errore probabile di un' osservazione è 0,00038 il quale è compreso nei limiti degli errori d'esperienza.

L'aver ottenuto per espressione della velocità in funzione della concentrazione una funzione di secondo grado in questa concentrazione, mostra che la reazione studiata costituisce una reazione di secondo ordine [1]; il che fa supporre (essendo lo zinco un corpo

[1] Ostwald, All. Chem. vol. II.

solido) che anche l'acqua entri in reazione quando l' acido nitrico reagisce sullo zinco.

Infatti, le equazioni generali di un procedimento di secondo ordine sono:

$$-\frac{dC}{dT}=k_1C_1C_{11} ; \qquad -\frac{dC_{11}}{dT}=k_{11}C_1C_{11} .$$

Avendo definito per concentrazione la quantità in peso di acido nitrico contenuta in 100 parti in peso di soluzione, è chiaro che se si applicano tali due equazioni al nostro caso si ha tra le concentrazioni C_1 e C_{11} la relazione:

$$C_1+C_{11}=100$$

e quindi le due equazioni si riducono ad una sola di secondo grado in C.

La stessa curva della velocità ci offre un' altra dimostrazione della partecipazione dell' acqua alla reazione. Per concentrazioni medie la curva delle velocità diventa parallela all' asse delle ascisse, cioè in tali circostanze la concentrazione non ha più influenza sulla velocità, il che non potrebbe essere se il solo acido agisse.

VII.

Conclusioni.

39. I prodotti che si formano nella reazione tra zinco ed acido nitrico a bassa temperatura, quando l' acido è in eccesso, sono: l'acido nitroso, l' acido iponitroso, l' ipoazotide, l' anidride nitrosa, il biossido ed il protossido d'azoto, l'azoto, l'ammoniaca.

L' idrossilammina non può trovarsi in queste condizioni tra i prodotti finali della reazione.

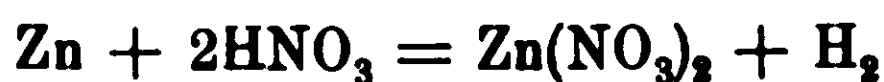
Non si sviluppa mai dell'idrogeno.

I prodotti sopra indicati si formano per ogni concentrazione, eccezion fatta per l' acido nitroso e l' ipoazotide. Per soluzioni a titolo superiore al 30 per cento cessa la produzione dell' acido nitroso; l'ipoazotide invece si presenta solo per soluzioni più concentrate. Le variazioni che si osservano nella produzione dell'am-

moniaca e del protossido d'azoto seguono abbastanza bene quelle della velocità di reazione.

Le curve che rappresentano le produzioni dei composti che potei studiare si riducono per soluzioni molto diluite a rette, ciò che mostra come in siffatte condizioni l' andamento della reazione è proporzionale alla concentrazione dell'acido.

40. Per l'interpretazione dei fenomeni di riduzione che avvengono nella reazione tra zinco ed acido nitrico vi sono, come già dissi al principio di questo lavoro, due teorie distinte. Secondo l'una si ammette che l'acido reagisca sullo zinco prima giusta la equazione :

$$Zn + 2HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + H_2$$

e che poi questo idrogeno allo stato nascente dia origine ai vari prodotti di riduzione; secondo l' altra, invece, si elimina l' azione dell'idrogeno nascente e si fanno originare i prodotti di riduzione addirittura dall'azione del metallo sull'acido.

Nel seguente prospetto sono riportate le equazioni secondo le quali si generano i vari prodotti nei due sistemi di ipotesi :

$$\left\{\begin{array}{rcl}
Zn + 3HNO_3 & = & Zn(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O \\
2Zn + 5HNO_2 & = & 2Zn(NO_3)_2 + HNO + 2H_2O \\
Zn + 4HNO_3 & = & Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \\
2Zn + 6HNO_3 & = & 2Zn(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3H_2O \\
3Zn + 8HNO_3 & = & 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \\
4Zn + 10HNO_3 & = & 4Zn(NO_2)_2 + N_2O + 5H_2O \\
5Zn + 12HNO_3 & = & 5Zn(NO_3)_2 + N_2 + 6H_2O \\
6Zn + 14HNO_3 & = & 6Zn(NO_3)_2 + 2NH_2OH + 4H_2O \\
8Zn + 18HNO_3 & = & 6Zn(NO_3)_2 + 2NO_3 + 6H_2O
\end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{rcl}
HNO_3 + H_2 & = & HNO_3 + H_2O \\
HNO_3 + 2H_2 & = & 2HNO + 2H_2O \\
2HNO_3 + H_2 & = & NO_2 + 2H_2O \\
2HNO_3 + 2H_2 & = & 2N_2O_3 + 3H_2O \\
2HNO_3 + 3H_2 & = & 3NO + 4H_2O \\
2HNO_3 + 4H_2 & = & N_2O + 5H_2O \\
2HNO_3 + 5H_2 & = & N_2 + 6H_2O \\
2HNO_3 + 6H_2 & = & 2NH_2OH + 4H_2O \\
2HNO_3 + 8H_2 & = & 2NH_3 + 6H_2O
\end{array}\right.$$

Dall' esame di queste equazioni risulta che in entrambe le ipotesi per generare uno stesso prodotto si richiedono eguali quantità di acido nitrico e di zinco, così che queste due ipotesi non danno, a rigore di termini, due interpretazioni stechiometricamente distinte del fenomeno.

Contro l'ipotesi secondo la quale si ammettono le riduzioni operate dall'idrogeno nascente stanno i fatti seguenti:

a) il nessuno sviluppo di idrogeno nella reazione;

b) l'aumentare dei prodotti di massima riduzione coll' aumentare della velocità di reazione;

c) se in base ai dati dell'esperienza si calcola l'idrogeno necessario per le riduzioni prodotte si trova che esso è per certe concentrazioni superiore a quello che lo zinco può generare.

Infatti, prendo per es. la soluzione contenente il 40 per cento di acido nitrico; per essa con 1 grammo di zinco si ottiene:

Gr.	0,03510	di	NH_3
„	0,08278	„	N_2O
„	0,00600	„	NO
„	0,00500	„	N
„	0,18000	„	NO_2

Per produrre tali composti in seguito ad una semplice riduzione dell'acido nitrico coll'idrogeno si richiedono, in base alle equazioni prima indicate, le seguenti quantità di idrogeno:

Gr.	0,01651	per	NH_3
„	0,01642	„	N_2O
„	0,00060	„	NO
„	0,00178	„	N
„	0,00392	„	NO_2
Gr.	0,03923		

Ora, 1 grammo di zinco può dare solo gr. 0,03083 di idrogeno e cioè circa un quarto meno di quello che si impiegherebbe per le trovate riduzioni, nell'ipotesi che esse fossero operate dall'idrogeno in stato nascente. Bisogna inoltre notare che il numero 0,03923 è certamente inferiore al vero perchè ad esso si dovrebbe

aggiungere l' idrogeno richiesto dall' acido iponitroso che non ho determinato quantitativamente, ma che deve essersi formato, ed anche perche dovrebbe essere aumentata la quota del biossido di azoto in seguito alla certa produzione di anidride nitrosa. Da tutto ciò si può giustamente conchiudere che l'ipotesi dell'idrogeno nascente è falsa.

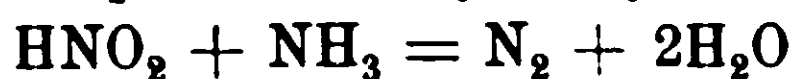
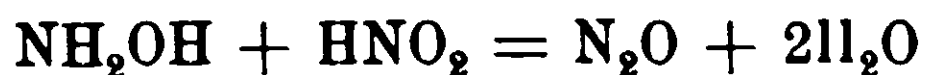
L' altra ipotesi delle riduzioni operate dal metallo quantunque più verosimile pure non può sussistere rappresentata come è dal soprascritto sistema di equazioni, in quanto che lo zinco richiesto per le riduzioni dell' acido nitrico è, per certe concentrazioni, superiore alla quantità impiegata. Infatti, calcolando in base alle scritte equazioni le quantità di zinco necessarie per avere i composti formatisi per la soluzione al 40 per cento, si ha:

Gr.	0,53552	per	NH_3
„	0,48848	„	N_2O
„	0,01948	„	NO
„	0,05789	„	N
„	0,12713	„	NO_2
Gr.	1.22850		

La somma è superiore ad un grammo, quantunque anchè quì il numero trovato deve essere inferiore al vero.

Persino la quantità di acido che si impiega nella reazione sta contro entrambe queste ipotesi. Se infatti si calcola l' acido consumato per convertire lo zinco in nitrato e per dare origine ai prodotti di riduzione per la soluzione al 40 per cento si trova (le due ipotesi danno lo stesso risultato) che sono necessari gr. 2,7165 di acido nitrico, cioè una quantità di acido superiore alla *media* trovata coll'esperienza, ed anche quì come nei precedenti calcoli, il numero 2,7165 deve essere inferiore al vero.

L'altra ipotesi di Ackworth e di Armstrong, accennata nel principio della memoria, di ammettere la riduzione operata dall' idrogeno per la formazione dei soli acidi nitroso ed iponitroso, della idrossilammina e dell'ammoniaca e di spiegare la formazione degli altri prodotti colle reazioni

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$
$$2HNO = N_2O + H_2O$$
$$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O$$
$$HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$$

quantunque presenti molto maggiore probabilità, pure non può esistere. Infatti, se per la produzione del biossido, del protossido di azoto e dell'azoto non è necessario l'intervento dell'idrogeno, l'idrogeno è necessario per la formazione dell'acido nitroso ed iponitroso, dell'idrossilammina e dell'ammoniaca che reagiscono per dare quei gas, e la quantità che si richiederebbe a ciò è eguale a quella richiesta per la diretta formazione dei gas dall'idrogeno nascente e dall'acido nitrico.

L'ipotesi di Ackworth ed Armstrong non sussisterebbe del pari se invece di far generare gli acidi nitroso, iponitroso, l'idrossilammina e l'ammoniaca coll'idrogeno nascente si facessero generare per la reazione diretta dell'acido sullo zinco; si avrebbero inconvenienti analoghi.

Dall'avere dimostrato che non si ha idrogeno nella reazione tra zinco ed acido nitrico e che nella reazione interviene l'acqua mi pare giusto dedurre che quì *l'acido nitrico non si comporta come un acido ordinario, cioè non sostituisce direttamente il suo idrogeno col metallo. L'acido agisce quì (al pari che in molte altre reazioni) come ossidante, cede parte del suo ossigeno al metallo convertendosi in prodotti meno ossigenati dell'azoto; l'acqua interviene in questo complesso di reazioni.* Non tutti però i composti che si originano nascono per la diretta ossidazione del metallo; è molto probabile che alcuni di essi si formino per secondarie reazioni come vogliono Ackworth ed Armstrong.

Pel biossido d'azoto questa origine secondaria fu dimostrata nel corso di questa memoria.

L'ammettere che l'acido nitrico reagisca sullo zinco producendo (coll'intervento dell'acqua) un ossido che è poi sciolto dall'eccesso di acido, trova conferma nell'azione dell'acido sullo stagno e sull'antimonio; con questi corpi si ha formazione di ossidi anzichè di sali, essendo gli ossidi insolubili.

Ulteriori conferme di questa teoria si avranno nello studio (già quasi da me terminato) di altri metalli.

NO_2

50

40

V

30

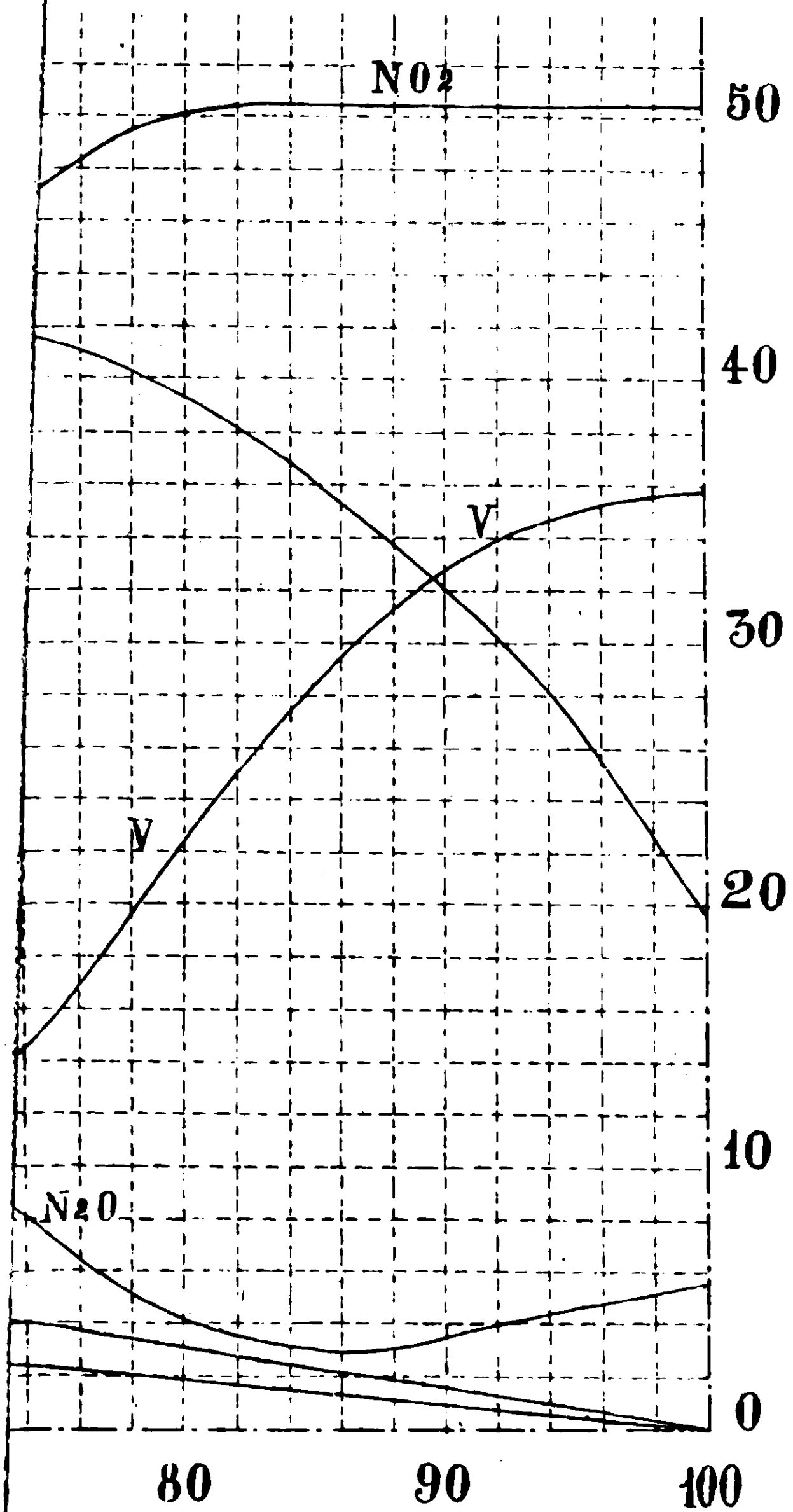
V

20

10

N_2O

0

80 90 100

Do termine all' esposizione delle mie ricerche adempiendo all'obbligo di ringraziare vivamente il prof. A. Cossa, direttore del Laboratorio chimico della R. Scuola di Applicazione per gli ingegneri di Torino, giacchè devo in gran parte alle sue premure ed ai suoi consigli se ho potuto intraprendere e condurre a termine questo lavoro.

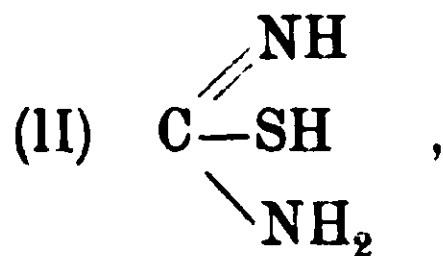
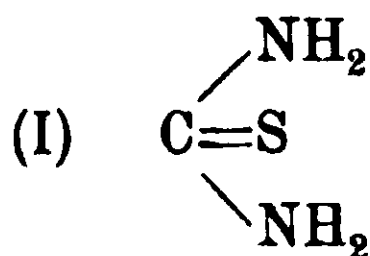
Torino, Laboratorio chimico della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.

Sulla tiourea;

di GIACOMO CARRARA.

(Giunta il 12 aprile 1892).

Dopo gli studi di Hantzsch, Traumann [1] ed altri sopra i prodotti di condensazione delle tiouree con alogeno-chetoni od aldeidi, la formola della tiourea (I) non bastava a spiegare questi nuovi fatti. Perciò si ricorse all' ipotesi di una formola labile o di passaggio, detta tautomera (II)

$$(I)\quad C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ =S \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \qquad\qquad (II)\quad C \begin{matrix} /\!\!/ NH \\ -SH \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}\ ,$$

nella quale doveva trasformarsi la tiourea della primitiva formola al momento di entrare in reazione, per dare i prodotti di condensazione a catena chiusa (composti tiazolici).

Scopo del presente lavoro è stato un tentativo, per vedere se la formola tautomera appartenesse invece ad un vero isomero stabile.

Mi spingeva a ciò il fatto che nella preparazione della tiourea dal solfocianato ammonico col metodo di Reynolds [2] si osserva, che dalle acque madri si depongono dei bellissimi aghetti splen-

(1) Berl. Berichte, XXI, 938.

(2) Liebig's Annalen, **150**, 224.

denti sericei, affatto diversi per forma cristallina e per punto di fusione da quelli della tiourea.

Hintze ([1]) veramente li aveva già notati, aggiungendo che si ottengono quando insieme alla tiourea si trova molto solfocianato.

Partendo dunque dall' idea che si trattasse di un isomero della tiourea, io tentai di purificarlo per ripetute cristallizzazioni, ma sempre invano: perchè, quando la reazione del solfocianato si faceva meno intensa, si vedevano apparire le grosse tavolette rombiche della tiourea; mentre nelle precedenti frazioni avveniva di trovare aghi e tavole rombiche commiste.

E mentre da una soluzione di aghetti riuscii ad aver le tavolette, non mi riuscì mai di ottenere il fatto inverso, cioè da una soluzione di tavolette rombiche avere dei prismi; neppure allorchè ve li seminavo.

Per escludere la possibilità che durante i ripetuti riscaldamenti delle soluzioni potesse avvenire una tale trasposizione molecolare da cambiarmi nel composto della (I) formola, come più stabile, quello della (II); feci tutte le soluzioni ed evaporazioni a freddo, lasciandole a sè all' aria o nel vuoto, senza però ottenere un risultato diverso.

Dopo parecchi altri tentativi dovetti riconoscere trattarsi di un composto doppio tra solfocianato ammonico e tiourea. In quanto segue dò i risultati delle esperienze su questo composto doppio, non che quelli di alcune osservazioni sulle costanti fisiche della tiourea, per le quali varii sperimentatori sono fra loro discordi, come si potrà vedere nella tavola unita.

Il miglior modo per avere questi aghetti, senza averci mai, nè alcuna traccia di tiourea rombica, nè la deliquescenza caratteristica del solfocianato, è di far cristallizzare dall' acqua per evaporazione pesi eguali di solfocianato ammonico e tiourea rombica esente di solfocianato.

Si ottengono così dei bellissimi aghetti sericei, che hanno caratteri identici a quelli di cui fa menzione Hintze, e che fondono nettamente e costantemente a 144°, mentre la tiourea rombica fonde a 169°.

Lasciati asciugare all' aria questi cristalli, contengono ancora

([1]) Jahresb. der Chem. 1884, 462.

una piccolissima quantità di acqua, ma tale da essere di molto al di sotto della mezza molecola.

Allo scopo di vedere se realmente questi prismi risultassero di molecole uguali di solfocianato e tiourea, determinai la quantità di solfocianato contenuto nella sostanza, precipitandolo con solfato di rame in presenza di un eccesso di anidride solforosa e calcinando il solfocianato rameoso così ottenuto con solfo in corrente d'idrogeno.

Gr. 0,325 di sostanza diedero gr. 0,201 di solfuro di rame.

Calcolando che una molecola di solfuro ramico corrisponde ad una di solfocianato ammonico, si ha :

$$SCNNH_4\ \%\ \text{trov.} = 49,44 - \text{calc. per } CSN_2H_4 . CSNNH_4 = 50$$

Tentai di determinare il peso molecolare col metodo crioscopico usando l' acqua come solvente : ma, com' era ben da prevedersi, sembra che in soluzione acquosa la sostanza sia dissociata, perchè il peso molecolare si avvicina più alla metà.

Infatti :

I. gr. 0,437 di sostanza in gr. 21,3325 di H_2O danno un abbassamento di $0^0,57$.

II. gr. 0,278 di sostanza in gr. 21,053 di H_2O danno un abbassamento di gr. $0,^0 28$.

III. gr. 0,4858 di sostanza in gr. 30,3673 di H_2O danno un abbassamento di $0^0,47$.

Riferendo a 100 di solvente, si ha :

	Concentrazione	Peso molecolare
I.	2,04	66,21
II.	0,895	59,13
III.	1,599	62,94
calcolato per	$(CSN_2H_4)_2 = 152$	$^{152}/_2 = 76$

Quanto alle costanti fisiche della tiourea, credo utile riportare, nel seguente quadro di confronto, con quelle, già date dai varii sperimentatori, quelle da me osservate :

	Tiourea	Sale doppio di tiourea e solfocianato ammonico	
Ponto di fusione. . . .	167°	—	Blankenhorn[1]
„ . . .	172°	—	Claus [2]
„ . . .	149°	—	Reynolds [3]
„ dopo precedente fusione . .	149°	—	Prätorius [4]
„ . . .	169°	144	Carrara
Peso specifico.	1,406	—	Schröder [5]
„	1,450	—	Schröder [5]
„ determinato dopo perman. nel vuoto e usando il petrolio. . .	1,4009	1,4307	Carrara
Solubilità nell'H_2O . . .	1 in 11 d'H_2O	—	Volhard [6]
„ „ . . .	a 24° 13,76 in 100 di H_2O	a 25° 23,1 in 100 di H_2O	Carrara
Densità delle soluzioni acquose sature a 24° . .	1,038	1,057	„

Padova. Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica, nov. 1891.

---

(1) Journal für praktische Chemie 2° **16**, p. 364.
(2) Liebig's Annalen **179**, 141.
(3) Landolt e Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, p. 136.
(4) Journal für praktische Chem. 2° **21**, 141.
(5) Berichte **17**, 562; **18**, 1071.
(6) Journal für praktische Chem. 2° **9**, 13.

Alcune osservazioni intorno alla ricerca tossicologica dell' atropina;

di LUIGI FABRIS.

(*Giunta il 12 aprile 1892*).

B. Pietro, di anni 41, affetto da gravissima affezione cardiaca era in cura presso l'Ospedale civile di Padova.

Gli si facevano giornalmente due iniezioni di soluzione di nitrato di stricnina al 3 $^0/_{00}$ e si giunse progressivamente ad iniettare in un giorno sei milligrammi di sale stricnico.

Però, per accidentale errore di preparazione commesso dal farmacista, un giorno, anzichè avere la solita iniezione, l' ammalato ebbe un'iniezione di mgr. 3 di solfato neutro d'atropina. In seguito a tale iniezione il B. fu preso da sintomi acuti di veneficio per atropina (midriasi, disturbi visivi, agitazione, vaniloquio, difficoltà di respiro, perdita di coscienza, ecc.) e dopo poche ore morì [1]. Nella sezione cadaverica si riscontrò midriasi bilaterale, congestione di grado medio alle meningi cerebrali, al cervello, ecc. — Siccome il tribunale in seguito alla perizia ed ai giudizii fatti dai medici, assolse il farmacista, così parte degli organi estratti dal cadavere del B. e destinati ad un'eventuale indagine chimica, restarono al prof. Pietro Spica, che ne era incaricato, affatto inutili, e per ciò avutone il permesso intrapresi la ricerca per mio conto, e di tale ricerca espongo quì i risultati.

Credo però opportuno di dire, anzi tutto, come non vi sia dubbio alcuno sulla natura delle sostanze iniettate, giacchè i residui trovati nelle boccette che avevano contenuto le soluzioni di stricnina e di atropina furono esaminati dal prof. Spica il quale vi riscontrò manifeste le reazioni dei due alcaloidi.

Gli organi che avevo a disposizione erano :

1° Parte di cervello, fegato, milza, sangue.	Conservati nell'alcole assoluto e rettificato.
2° Cuore intero.	

[1] Altro individuo, che, affetto dalla stessa malattia ma in grado più mite ebbe pure una identica iniezione, già dopo mezz'ora fu preso da sintomi acuti di veneficio, ma le cure apprestategli lo salvarono.

Inoltre avevo gr. 120 d' orina che era stata estratta dalla vescica durante la sezione cadaverica.

Feci separatamente la ricerca da una parte sull'urina e dall'altra sugli organi riuniti insieme, e seguii con la più fedele cura il processo Stass modificato da Otto.

Tanto la ricerca dell'urina che l' altra mi diedero gli stessi risultati e cioè: reazioni vivissime indicanti la presenza di sostanze alcaloidee, reazioni negative coi reagenti speciali ai due alcaloidi (stricnina ed atropina).

Per tale risultato sorsemi il dubbio che la contemporanea presenza di tutti e due i detti alcaloidi potesse mascherare la manifestazione delle reazioni specifiche e per decidere la questione feci i saggi seguenti:

Preparai separatamente due soluzioni una di solfato di atropina ed altra di nitrato di stricnina nello stesso grado di concentrazione che avevano le soluzioni adoperate per le iniezioni fatte al B. e con le dette due soluzioni feci delle miscele in più rapporti e provai su tali miscele le reazioni specifiche della stricnina (acido solforico e bicromato potassico) e della atropina (reaz. Vitali): eccone i risultati avuti:

1° Il miscuglio fatto a parti eguali con soluz. di atropina e di stricnina dà nettissima la reazione della stricnina, mentre resta del tutto mascherata quella dell'atropina.

2° Il misc. fatto con 3 p. di soluz di atropina al 3 $^0/_{00}$ ed 1 p. di soluz. di stricnina pure essa al 3 $^0/_{00}$ non dà ancora la reaz. dell'atropina.

3° Il misc. fatto con 4 p. di soluz. di atropina ed 1 p. di soluz. di stricnina dà reaz. incerta od almeno appena sensibile per l'atropina.

4° Il mise. di 5 p. di soluz. di atropina, ed 1 p. di soluz. di stricnina, dà la reazione dell' atropina, ma la colorazione violetta che si produce viene immediatamente coperta da una colorazione rossastra che la maschera.

5° E così procedendo si bisogna arrivare ad un miscuglio di 9 p. di soluz. di atropina per 1 p. di sol. di stricnina se si vuole avere la reazione Vitali abbastanza netta.

6° Siccome poi una goccia di soluz. di nitrato di stricnina al 3 $^0/_{00}$ diluita con 10 gocce di acqua non dà quasi la reazione

di detta base, feci un saggio mescolando 4 gocce di soluz. d'atropina con 1 di stricnina (miscela che secondo il saggio 3 dà reazione appena sensibile per l'atropina), diluendo con 10 gocce di acqua e sottoponendo ai reagenti. La reazione dell'atropina riuscì negativa. Cosicchè la soluzione di stricnina maschera le reazioni dell' atropina con essa mescolata, anche quando da per sè stessa è tanto diluita da non dare più la sua reazione caratteristica.

Feci pure le seguenti esperienze :

7° Presi un pezzo di carne v' iniettai circa $^1/_{20}$ di cc. di soluzione al 3 $^0/_{00}$ di solfato di atropina ed altrettanto di soluzione allo stesso titolo di nitrato di stricnina. Lasciai questa carne in macerazione nell'alcole per 24 e più ore e dopo, seguendo il processo Stass Otto, feci la estrazione degli alcaloidi.

Dagli estratti ebbi :

Reazione appena sensibile per la stricnina
„ affatto negativa per l'atropina.

8° Un miscuglio di 3 p. di soluz. di atropina ed 1 p. di soluzione di stricnina entrambe al 3 $^0/_{00}$ come nel saggio 2 (col quale la reazione dell' atropina è del tutto mascherata) venne in parte iniettato in una rana, in parte instillato nell' occhio di un cane. Si ebbe dopo poco tempo nella rana paralisi agli arti inferiori ed aumento grande della sensibilità nervosa; e dopo 15 minuti dall'instillazione nel cane midriasi chiarissima.

Dall'insieme di questi fatti si può concludere :

a) Che la stricnina in presenza d' atropina maschera le reazioni dell' ultima, a meno che questa non si trovi in dose straordinariamente grande in confronto alla stricnina.

b) Che in ricerche chimico-legali da un miscuglio di stricnina ed atropina, in cui per la dose esile di alcaloidi presenti non puossi applicare un processo di separazione, si può ottenere risultato

negativo sotto il punto di vista chimico ed affermativo sotto il punto di vista fisiologico: restando così confermata la necessità della prova fisiologica specialmente quando la ricerca chimica ha lasciato dei dubbii.

Padova. Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologia della R. Università, ottobre 1891.

Sopra il carbamintioacetofenone;

di GIACOMO MARCHESINI.

(Giunta il 12 aprile 1892).

Nel 1887 Arapides [1] dietro le ipotesi fatte antecedentemente da Hantzsch e Weber sulla trasformazione dei rodanchetoni in ossitiazoli, riscaldando a lungo con acido cloridrico concentrato il rodanacetofenone, ottenne il cloridrato di carbamintioacetofenone [2]. Mescolando la soluzione alcoolica concentrata di detto cloridrato con una soluzione acquosa di carbonato ammonico, l'autore dice di avere ottenuto un precipitato oleoso, solubile ed estraibile con etere, che credette fosse il carbamintioacetofenone, ma la cui soluzione eterea evaporata lasciava dei grandi prismi f. a 74^0 di rodanacetofenone. Da questo egli concludeva che il carbamintioacetofenone libero è una sostanza indeterminata, di cui solo si può dimostrare l'esistenza dalla formazione del cloridrato suddetto e del cloroplatinato. Io ebbi occasione di ritornare su questo argomento, e credo poter concludere che Arapides qualificando l'olio suddetto instabile come carbamintioacetofenone fosse in errore, essendo questo invece una sostanza ben definita e stabile.

La preparazione del carbamintioacetofenone fatta da me si basa sull'azione del tiocarbammato ammonico con bromoacetofenone.

Tale processo è del tutto razionale coll'ipotesi fatta da Hantzsch

(1) Liebig's Annalen, t. 149, p. 7 e Berichte d. deut. chem. Gesellsch., t. XX, p. 3122.

(2) Liebig's Ann., 149, p. 10.

e Weber. Infatti questi autori ammettono che il gruppo —S-CN del rodanchetone si trasformi nel gruppo —S-CO-NH_2 per assorbimento di acqua. Ora la reazione dev'essere più netta, se questo ultimo gruppo, quale si trova invece nel tiocarbammato si metta direttamente a reagire con l'alogenchetone. L'andamento di tale reazione sarebbe stato un'esatta conferma del modo sintetico di preparazione di un ossitiazolo.

Per la preparazione del tiocarbammato ammonico seguii il processo dato da Klason, fondato sull'azione di ossisolfuro di carbonio con ammoniaca. La formazione del sale si rende più facile facendo nascere la reazione in presenza di alcool, e precisamente facendo venire nella soluzione alcoolica di NH_3 la corrente di ossisolfuro (avuto scaldando a 25^0 il miscuglio di 50 cc. di una soluzione acquosa di solfocianato ammonico satura a temperatura ordinaria con 520 grammi di acido solforico e 400 di acqua) purificato per passaggio attraverso a carbone di legna disseccato, ad ossido giallo di mercurio di recente precipitato ed a cloruro di calcio secco. Il tiocarbammato ammonico raccolto rapidamente su filtro e lavato con alcool si presenta in cristalli bianchi solubilissimi nell'acqua, che devono essere adoperati presto, perchè lasciati all'aria o messi nel vuoto sull'ac. solforico si scompongono.

Ho voluto studiare il comportamento della soluzione acquosa di tiocarbammato ammonico coi diversi reagenti ed ho osservato quanto segue :

coi sali di piombo (acetato , nitrato) forma precipitato prima brunastro, poi nero : il precipitato trattato con acido nitrico conc. a freddo svolge CO_2, a caldo anco H_2S;

con solfato di manganese in presenza di eccesso di sale di manganese non dà precipitato a freddo, col riscaldamento dà precipitato rosso-carne, solubile in acido nitrico diluito;

con cloruro di bario forma precipitato bianco solo col riscaldamento , probabilmente dovuto al CO_2 che si svolge , precipitato solubile con effervescenza negli acidi;

con solfato di nickel forma precipitato nero simile a quello

del solfuro, che col riscaldamento si scioglie anche in acido nitrico diluito;

con solfato di rame forma precipitato bruuo che annerisce col riscaldamento, solubile in acido nitrico diluito;

con cloruro mercurico precipitato bianco-sporco in presenza di eccesso di sale mercurico. Questo precipitato è alterabile facilmente all' aria diventando nerastro. Si scioglie in acido nitrico e cloridrico anco diluiti.

All' analisi, seguendo il processo d' arroventamento coll' ossido di calcio:

Gr. 0,3225 di detto sale diedero di mercurio gr. 0,2320.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per $HgSCONH_2$
Hg	71,93	72,50

Pel sale mercurico si richiederebbe Hg 56,82 $^0/_0$, cosicchè è da ammettere che si formi il sale mercuroso.

La non perfetta concordanza tra il risultato analitico e la teoria dipende probabilmente dalla alterabilità del sale Probabilmente i fenomeni che si osservano dopo qualche tempo, e dopo riscaldamento, nel saggiare coi varii reagenti anzi menzionati la soluzione acquosa di tiocarbammato, dipendono nel maggior numero dei casi dalla decompozione del tiocarbammato metallico e dalla formazione del corrispondente solfuro o carbonato.

Azione del tiocarbammato ammonico sul bromoacetofenone.

Pesi equimolecolari di tiocarbammato ammonico e di bromoacetofenone furono messi a reagire, sciogliendo il 1° in acqua, ed il 2° nella minor quantità possibile di alcool e mescolando le soluzioni così avute, con l'avvertenza di moderare col raffreddamento lo sviluppo di calore che si manifesta nella reazione. Si forma tosto una sostanza bianca, grumosa, che viene raccolta su filtro, lavata con acqua ed asciugata prima tra carta e poi nel vuoto. Così purificata la sostanza si presenta sotto forma di una polvere

bianca; solubile in alcool: e la sua soluzione alcoolica riscaldata ed evaporata lascia cristallizzare il fenilossitiazolo f. a 204°. Essa presenta il punto di fusione 120°, e torna poi a solidificarsi, per fondere di nuovo a 204°.

All'analisi la sostanza fusibile a 120° mi ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2885 di sostanza diedero gr. 0,129 di H_2O e gr. 0,581 di CO_2.
II. gr. 0,2965 di sostanza diedero gr. 0,141 di H_2O e gr. 0,604 di CO_2.
III. gr. 0,2965 di sostanza diedero cc. 18,2 di N alla temperatura di 23°,5 ed a 765 mm. di pressione.

E calcolando in 100 parti:

	trovato			calcolato per $C_6H_5 . CO . CH_2 . SCONH_2$
	I.	II.	III.	
C	54,92	55,55	—	55,38
H	4,96	5,28	—	4,61
N	—	—	7,13	7,17

Cosicchè si tratterebbe del vero carbamintioacetofenone.

Per confermare che realmente questo composto contiene un gruppo chetonico provai a preparare il derivato fenilidrazinico. A tal uopo feci agire pesi equimolecolari di carbamintioacetofenone e fenilidrazina a temperatura ordinaria. La massa omogenea avuta la purificai per ripetute soluzioni in alcool e riprecipitazioni con acqua. Il composto così puro si presenta in aghi giallognoli, f. a 130°, solubili in alcool, etere, cloroformio.

All'analisi:

Gr. 0,242 di sostanza diedero gr. 0,557 di CO_2 e gr. 0,119 di H_2O.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_6H_5 . C(NNHC_6H_5)CH_2 . SCO . NH_2$
C	62,77	63,15
H	5,46	5,26

Cosicchè il composto fusibile a 120° sarebbe il vero carbamintioacetofenone: sostanza stabile a temperatura ordinaria. Riscaldata, come dissi, sopra il punto di fusione, si trasforma in fenilossitiazolo. Così pure se la reazione tra tiocarbammato ammonico e bromoacetofenone si fa avvenire riscaldando in un apparecchio a riflusso in presenza di alcool le dette sostanze, si ottiene per raffreddamento come prodotto principale il fenilossitiazolo, mentre si formano come composti intermedii il bromuro ammonico ed il solfuro di fenacile fus. a 76°. Quest'ultimo composto fu identificato oltre che per i suoi caratteri fisici anche per quelli della idrazide corrispondente (fus. a 157°); caratteri fisici coincidenti con quelli trovati da Tafel e Mauritz e pubblicati nei Berl. Ber. XXIII, 3474.

Sto occupandomi dell' azione del tiocarbammato ammonico sul cloracetone, e continuerò delle esperienze per esaminare il modo di agire su altri chetoni e su aldeidi alogenate.

Padova. Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università. Dicembre 1891.

Sull'acqua minerale di monte di Malo;

di P. SPICA.

(*Giunta il 12 aprile 1892*).

L' Italia non è certo povera di acque minerali, ma quante di esse corrono silenziose senza che se ne abbia la più piccola cognizione! Eppure in quelle acque trovansi talvolta nascosti rimedi efficaci, potenti per domare, vincere e curare radicalmente alcune malattie ribelli a tutti i preparati chimici ed a tutte le medicine.

Tale sarà a mio modo di vedere l' acqua minerale di Monte di Malo, la quale trascurata fino a pochissimi anni addietro attirò in principio l' attenzione di pochi che usandola ne ebbero qualche giovamento e va lentamente introducendosi nella pratica medica con buonissimi effetti, tanto da spingere all'esecuzione d' un'accurata analisi chimica, la quale svelandone la natura può oggi dar campo a spiegare l'azione che fu finora osservata nell' acqua, e a

prevedere quali vantaggi possono ancora trarsi in malattie che non vennero sottoposte al trattamento di essa.

Monte di Malo, frazione di Malo [1] (provincia di Vicenza) fino al 1400, ha da quell'epoca Municipio proprio. Vi si accede o dalla stazione di Thiene o da quella di Schio da dove per giungere a Malo occorre circa mezz'ora di carrozza, e quasi tosto fuori di Malo si è nel territorio di Monte di Malo, paese questo che si estende nella direzione da levante a ponente, molto vasto, che comincia nel piano e s'innalza nel colle, sale alle falde del monte e finisce con la cima di esso. È un paese delizioso, lussureggiante per vegetazione, accidentato da piccoli colli, da graziose vallette, da prati fioriti, da campi ubertosi, da orridi scogli, da fitte boscaglie, che formano un insieme incantevole, variato, bello quale può desiderarsi perchè sempre diaccia. Non conta che 3000 abitanti divisi nelle tre frazioni di Monte di Malo propriamente detta, Priabona e Faedo, ed è specialmente da quest'ultima, situata proprio nella cima del monte, e alla quale si perviene in un'ora di passeggio dal centro del paese seguendo una strada poco ripida, che si può rimirare meglio che dalle altre frazioni, la estesa veneta pianura che va da Schio a Venezia, tempestata di città, di paesi, di campanili, di case del cui insieme gode l'occhio fino a fissare lo sguardo sulle maestose cupole della Basilica di S. Marco che spiccano nella lucente laguna.

È nella frazione di Monte di Malo propr. detta a circa 20 minuti dal centro, ove risiede il Municipio ed ove trovasi la chiesa principale, che in un prato avvallato ad una altezza di circa 300 metri sul livello del mare, trovasi l'acqua minerale di cui sarà data relazione in questa nota. Nasce essa nel sottosuolo del prato dove a circa 6-7 metri di profondità trovasi uno strato tufaceo che parrebbe impermeabile.

Su questo strato scorre in tanta quantità da impregnarsene il terreno come un'immensa spugna e in modo che il centro del prato in alcuni siti è affatto impraticabile anche attualmente dopo fatti i lavori di risanamento e raccoglimento opportuni perchè l'acqua potesse riunirsi in un unico pozzetto.

[1] Malo è voce che deriva dall'antica Malado, parola che nel volgare Vicentino suonerebbe " luogo dei pomi ".

Dall'ultimo, mediante un condotto in pietra viva l'acqua passa in un breve tubo di ghisa e da questo effluisce nel sito chiamato " la fonte " con tale rapidità da fornire circa 3300 litri al giorno, e con una temperatura quasi costante di 15°,6 centigr. anche quando la temperatura esterna va fino a 23° e 25° centigradi.

Dalla fonte l'acqua che non viene raccolta scorre per un piccolo ruscello nei prati sottostanti, e si vede che lungo il percorso per parecchi metri dalla fonte lascia nel rigagnolo un deposito ocraceo che va mano mano diminuendo fino a ridursi nullo.

Al momento in cui l'acqua scorre dal tubo è perfettamente limpida, di colore appena giallognolo, di odore leggerissimamente solfureo, che si rende però discretamente manifesto quando con l'acqua si riempie fino a metà un bicchiere e chiusolo con la palma della mano lo si agita fortemente. Al sapore l'acqua non è sgradevole, vi si rimarca appena il gusto solfureo e discretamente marcato il ferruginoso: del resto si sente un'acqua leggiera alla quale il palato si abitua facilissimamente tanto che già dal primo giorno chi la prova sente il desiderio di berne più bicchieri di seguito.

Per altro l'odore ed il sapore solfureo non persistono e già dopo breve tempo da che l'acqua è raccolta non vi si riscontra che il sapore ferruginoso. Questo ultimo si mantiene ma non a lungo, e basta lasciare per alcune ore in una bottiglia l'acqua perchè vi si vadano deponendo dei fiocchi ocracei, che dopo un certo tempo (di ordinario 5-6 giorni) non aumentano più. L'acqua che allora rimane limpida sopra il deposito ocraceo si presenta perfettamente incolora, senza il minimo odore, con un debolissimo (quasi insensibile) sapore ferruginoso e leggerissima quale una delle migliori acque potabili. Però anche in tale stato l'acqua non ha perduto di essenziale che il ferro e come avrassi occasione di fare rilevare in seguito, non è da dirsi che essa resti sprovvista di principii attivi.

L'analisi chimica dell'acqua fu fatta replicate volte con quantità che variarono ogni volta da 20 fino a 60 litri, e pure operando con acqua raccolta in varii anni ed in varie stagioni i risultati ottenuti furono tali da poter dedurre la costanza di composizione dell'acqua medesima. Solamente per quello che riguarda il sapore solfureo (prov. dall'idrogeno solforato), il quale come sopra fu

detto già dopo poco tempo non si riscontra più nell'acqua e quindi non poteva constatarsi in essa dopo trasportata in laboratorio, si fecero esperienze speciali alla sorgente solo lungo l' ultimo mese di settembre.

Sui processi seguiti per l'analisi dell'acqua poco havvi da dire. Essi furono in generale quelli prescritti dal Fresenius nel suo classico trattato, e solo là dove le condizioni dell'acqua lo richiesero furono o modificati opportunamente i detti processi, o addirittura sostituiti da altri, come sarà p. es. riferito relativamente all' arsenico ed all'idrogeno solforato.

Alla scoperta di alcuni costituenti dell'acqua ed alla successiva loro determinazione contribuì non poco l' analisi qualitativa del magma ocraceo lasciato dall'acqua nel rigagnolo formato sul suolo della fonte.

L' analisi qualitativa di tale ocra quale mi fu spedita dopo essiccamento, fece rilevare in essa l'esistenza di una parte insolubile negli acidi e nell' acqua regia essenzialmente costituita da *silice*, ma contenente anche piccole quantità di *titanio* e di *bario*, e di una parte solubile costituita da :

Arsenico (piccolis. quantità)
Rame (piccola quantità)
Ferro (dose rilevantissima)
Alluminio (piccola quantità)
Manganese (discreta quantità)
Calcio (dose piccola)
Magnesio (id.)
Bario (tracce)
Ac. fosforico (piccola quantità)
Ac. solforico (piccolis. quantità)
Acido vanadico (dubbio)
Ac. titanico (piccoliss. quantità).

La *reazione* dell'acqua alle carte sensibili di tornasole è debolmente acida alla sorgente, ma di una acidità volatile, che l'acqua perde con l'ebollizione o col lungo riposo per diventare debolmente e permanentemente alcalina.

Il *peso specifico* dell' acqua raccolta alla sorgente fu trovato eguale a 1,00028 alla temperatura di 22^0 centigr. rispetto all'acqua distillata presa come unità pure a 22^0.

Pei *gas* si fecero determinazioni alla sorgente e specialmente

per l'*ossigeno* e per l'*azoto* si seguì il processo gassometrico;

per l' *anidride carbonica* si operò alla sorgente in modo da fissarla in una soluzione di cloruro calcico ammoniacale e poi se ne completò la determinazione in laboratorio;

per l'*idrogeno solforato*, che fu rinvenuto solamente allo stato libero, si seguì alla sorgente il processo di determinazione volumetrica, facendo spostare l' idrogeno solforato con una corrente prolungata di idrogeno puro e facendo venire il gas in un eccesso di soluzione centinormale di iodio, di cui in ultimo tornavasi a determinare il titolo.

I risultati ottenuti riferiti ad 1 litro di acqua misurata a 15^0,6 e quali si ebbero per lo più in media di parecchie determinazioni sono i seguenti (il volume di gas è dato dopo di averlo ridotto a 0^0 e 760 mm.) :

Ossigeno	cent.	cub.	0,37 (1)	
Azoto	„	„	17,15	
Gas solfidrico	„	„	1,55	corr. a gr. 0,002380

(1) Relativamente all' ossigeno che fa trovato in quantità così piccola, siccome l'acqua alla sorgente non contiene traccia di sali ferrici, e d'altra parte le condzioni locali sono siffatte da non potere evitare l'intervento di piccole quantità di aria nella raccolta dell' acqua, resta il dubbio che esso nell'acqua quale scaturisce dal seno della terra non si riscontri affatto. E se si ammette questo come vero cioè che l' ossigeno rinvenuto non è costituente dell' acqua originaria è da ritenersi che la dosc di azoto (cc. 17,5) data sopra è proporzionatamente di qualche fraz. di centim. cubo (circa cc. 0,69) più elevata del vero.

Le determinazioni ed i calcoli relativi all'anidride carbonica libera, semicombinata e combinata condussero in media ai risultati seguenti (sempre riferiti ad 1 litro di acqua misurata a 15^0,6):

Anidride	*carbonica*	*totale*	gr.	0,2370
"	"	*combinata*	"	0,0455
"	"	*semicombinata*	"	0,0455
"	"	*libera*	"	0,1460

corrispondente a cc. 73,83.

Da questi dati si deduce un fatto che venne da altri osservato (Mauro, Nasini e Piccini — Analisi dell' acqua Vergine di Roma; Paternò — Analisi dell'acqua termominerale di Sclafani), cioè quello relativo alla maggiore solubilità dell' azoto in confronto a quella che è data dal Bunsen per l'acqua distillata; (alla temperatura di 15^0,6 avrebbero dovuto disciogliersi al massimo cc. 11,6). Questo fatto potrebbe dare in qualche modo ragione del fenomeno che si osserva non di raro con l' Acqua di Monte di Malo e cioè che bottiglie anche resistentissime, quando sono quasi del tutto piene ed ermeticamente chiuse, lungo il trasporto, o lasciate a sè in ambiente che sia pure a temperatura non più elevata della sorgente si rompono in un intervallo di tempo variabile da pochi minuti a 24 e più ore, staccandosene per lo più il fondo.

Il *residuo fisso* fu determinato prima alla temperatura di 110^0 e poi a 180^0. La media di parecchie determinazioni abbastanza concordanti dà i seguenti numeri calcolati per un litro di acqua misurata a 15^0,6 :

residuo	*secco*	*a 110^0*	gr.	0,1363
"	"	*a 180^0*	"	0,1265

Il peso di *silice* avuta trasformandola allo stato insolubile per replicate evaporazioni in presenza di acidi fu diminuito di ciò che rimase come residuo dopo prolungata azione di ac. fluoridrico ed ac. solforico purissimi, e su questo residuo molto piccolo furono fatti saggi onde riconoscervi il bario o l' acido titanico. Non si

ebbero risultati decisivi, ma è probabile la presenza dell' ultimo corpo.

In media di più determinazioni si ebbero i risultati seguenti riferiti sempre ad 1 litro d'acqua (a 15°,6)

Silice	grammi	0,021800
Ac. titanico (?)	"	0,001030

Come si vede, la dose della silice è elevatissima rispetto al peso del residuo fisso lasciato dall' acqua, ascende a poco più che $^1/_6$, e quel che fa anche impressione si è lo stato cristallino e compatto in cui essa rimane per la massima parte già dopo un paio di evaporazioni in presenza di acido cloridrico o nitrico.

L' acqua contiene piccolissime quantità di *cloro* e di *anidride solforica*, e relativamente a questo ultimo costituente è da farsi rilevare che i numeri quì sotto riportati si ottennero analizzando l'acqua in laboratorio dopo che aveva perduto l'odore ed il sapore solfureo. Ora è molto probabile che l' anidride solforica rinvenuta sia stata proveniente dalla ossidazione di quel tanto di idrogeno solforato che, rimasto in seno all'acqua lungo il riempimento delle bottiglie, si ossidò per l'azione dell'ossigeno atmosferico.

I numeri trovati in media di parecchie determinazioni furono per ogni litro d' acqua:

Cloro	gr.	0,000433
Anidride solforica	"	0,000236

L' *acido fosforico* venne determinato sia pesandolo allo stato di pirofosfato di magnesia, sia seguendo il consiglio del Finkener e pesando il fosfomolibdato ammonico. I numeri avuti con l' ultimo processo furono invero un pochino più elevati, ma essi sono i soli riportati perchè, come ebbi occasione di osservare facendo altre analisi di acqua [1] si ha che il processo Finkener seguito con le minuziose precauzioni prescritte dall' autore (v. Berl. Ber. XI,

[1] V. " Analisi delle acque dei pozzi trivellati della città di Mantova. „ Mantova, tip. Apollonio, 1881.

1638 ([1])) è meno soggetto a cause di errori (si fa un minor numero di operazioni e si pesa poi un composto in cui il peso è di gran lunga più elevato (circa 26 volte) di quello del corpo che si vuole determinare) e si rende più opportuno per quei casi in cui la dose di acido fosforico da determinare è molto piccola.

L' *anidride fosforica* trovata fu tale da lasciarsi calcolare per ogni litro d'acqua in dose di gr. 0,002257.

Nell' acqua, com' era stato riscontrato anche nell' ocra ch' essa lascia per esposizione all'aria, si rinviene *arsenico* allo stato arsenioso, ma in dose tale che non era possibile di farne una determinazione quantitativa seguendo gli ordinarii processi di analisi prescritti per questa sostanza. Fu per tale ragione che si adattò alla ricerca quantitativa il sensibilissimo processo di Gutzeit-Flückiger fondato sul comportamento dell' idrogeno arsenicale colla carta bagnata di nitrato di argento in soluzione satura e debolmente acida. Il processo lascia riconoscere $^1/_{1000}$ di mgr. di anidride arseniosa , e facendo osservazioni di confronto e in bianco ed operando sull'acqua ossidata (per levare il dubbio che la reazione potesse essere dipendente da qualche traccia di idrogeno solforato) e ridotta a volume determinato raggiungendo il momento limite in cui la reazione si manifesta nettamente, s' è potuto dedurre che in un litro d'acqua è contenuta

anidride arseniosa gr. 0,000063

È superfluo far rilevare che questa dose di anidride arseniosa per la natura del processo medesimo adoperato per riconoscerla deve ritenersi non esattissima, ma solo prossima al vero.

Il *ferro* , come prima fu indicato , si riscontra nell' acqua solamente allo stato ferroso quando si esamina l'acqua alla sorgente. Lontano dalla sorgente è sempre un miscuglio di sali ferrosi e ferrici che si ritrova e in quantità variabili a seconda del grado di ossidazione subìto dall' acqua per il contatto con l' aria e del-

([1]) Confronta anche il trattato di F. Tiemann e A. Gärtner : Die chemische und mikroskopisch-bakter. Unters. d. Wassers, 227-229.

l' essersi più o meno depositata la maggior parte del ferro sotto forma di sale basico di ferro, che trasporta seco una parte dell'arsenico e tutto l' acido fosforico. — La dose del ferro riscontrata è tale da calcolarsi per ogni litro d'acqua:

ossido ferrico gr. 0,007980 o meglio

ossido ferroso „ 0,007182

L'*alluminio* esiste nell' acqua in quantità tenue e fu pesato allo stato di fosfato, dal quale calcolando l' ossido corrispondente si giunge alla cifra

d'*ossido alluminico* = gr. 0,000836 per ogni litro d'acqua.

L'acqua di Monte di Malo contiene inoltre tra le sostanze attive dei sali *manganosi*. Il manganese venne pesato allo stato di solfuro, e dal peso di questo deducendo quello di ossido manganoso relativo ad un litro d'acqua si ha che la dose

di *ossido manganoso* è gr. 0,001172.

Il *calcio* fu precipitato come ossalato e pesato allo stato di carbonato. Dai risultati avuti si calcola per ogni litro d'acqua

ossido di calcio gr. 0,025625

Il *magnesio* fu precipitato allo stato di fosfato ammonico-magnesiaco e pesato come pirofosfato. Dal peso di quest' ultimo si potè calcolare per ogni litro d'acqua

ossido di magnesio gr. 0,011338

Quanto agli *alcali* la determinazione fu fatta pesandoli tutti allo stato di cloruri, determinando in questi il cloro per via volumetrica e deducendo col calcolo per le analisi indirette le quantità rispettive di ossido di potassio e di ossido di sodio. Tali quan-

tità, riferendosi sempre ad un litro di acqua, sono le seguenti:

Ossido di potassio gr. 0,000562
„ *di sodio* „ 0,012174

Tra le sostanze minerali furono poi riscontrate nell'acqua come nell' ocra da essa deposta, tracce di *rame* e di *bario*, mentre si ebbero reazioni negative per l' *ammoniaca* e per gli acidi *nitroso* e *nitrico.*

Un fatto che osservossi costantemente ripetendo le analisi, ma del quale forse appunto perchè le quantità di acqua ogni volta analizzate non erano molto rilevanti non potè darsi con sicurezza la spiegazione, si fu la colorazione giallognola persistente nei liquidi provenienti dai varii gruppi, e quindi esenti di metalli pesanti ed alcalino-terrosi, e il costante intaccamento delle capsule di platino quando da tali liquidi si eliminarono con la calcinazione i sali ammoniacali. Per semplice analogia, come sarà indicato in seguito, puossi emettere il dubbio che il fatto osservato dipende forse da presenza di *vanadio*, ma delle prove che saranno presto istituite operando sul residuo di parecchie centinaia di litri di acqua permetteranno di dare su questo riguardo una risposta definitiva.

L' acqua di Monte di Malo non è esente di sostanze organiche, ma tanto il saggio fatto col reattivo di Hager, quanto l' assenza completa di composti ammoniacali e nitrosi tendono a fare ammettere trattarsi di sostanze organiche di origine vegetale. — La determinazione delle sostanze organiche era stata fatta prima in laboratorio sull'acqua non contenente più dei sali ferrosi, nè idrogeno solforato, operando volumetricamente col permanganato potassico in soluzione centinormale, e venne poi fatta alla sorgente dove tutto il ferro era contenuto allo stato ferroso e dove era presente anche l'idrogeno solforato, si intende che in quest'ultimo caso si dedusse dalle quantità di permanganato richiesta quella che era stata calcolata doversi richiedere dall'idrogeno solforato e dal ferro calcolato tutto allo stato ferroso. Le due serie di esperienze fatte si trovarono tra di loro discretamente concordanti ed

in media si può ritenere che in un litro d' acqua sono presenti tante sostanze da richiedersi

ossigeno gr. 0,00144.

Cosicchè riassumendo in un quadro i risultati diretti forniti dalle determinazioni si ha:

Temperatura dell' acqua alla sorgente 15°,6 c. (essendo la temperatura esterna di 23° c.).
Efflusso dell' acqua circa litri 140 ogni ora, cioè per ogni giorno circa 3300 litri.
Peso specifico dell'acqua a 22°,22 1,00028
Reazione debolmente acida (per acidità volatile), dopo riposo debolmente alcalina.

Sostanze disciolte in 1 litro d'acqua a 15°,6

Ossigeno cc.	0,37
Azoto cc.	17,15
Idrogeno solforato cc.	1,55
Anidride carbonica libera gr. 0,14600 corr. a cc.	73,83

Anidride carbonica semicombinata	gr. 0,0455
" " combinata	" 0,0455
Residuo totale a 110°	" 0,136300
Residuo totale a 180°	" 0,126500
Silice (SiO_2)	" 0,021800
Ac. titanico (?)	" 0,001030
Cloro (Cl)	" 0,000433
Anidride solforica (SO_3)	" 0,000236
" fosforica (P_2O_5)	" 0,002257
" arseniosa (As_2O_3)	" 0,000063
Ossido ramico (CuO)	Tracce
" ferrico (Fe_2O_3)	" 0,007980
" alluminico (Al_2O_3)	" 0,000836
" manganoso (MnO)	" 0,001172
" baritico (BaO)	Tracce

Ossido calcico (CaO)	gr. 0,025625
„ magnesico (MgO)	„ 0,011338
„ potassico (K_2O).	„ 0,000562
„ sodico (Na_2O)	„ 0,012174
Ac. vanadico (?)	Tracce
Ammoniaca	Nulla
Ac. nitroso	„
Ac. nitrico	„

Da questi dati si deducono le seguenti *combinazioni probabili :*

	Nel residuo secco a 180° (da 1 litro d'acqua a 15°,6)	Nell'acqua originaria (1 litro a 15°,6)
Silice (SiO_2)	gr. 0,021800	gr. 0,021800
Acido titanico (?)	„ 0,001030	„ 0,001030
Ac. vanadico (?)	Tracce	Tracce
Cloruro potassico (KCl)	„ 0,000451	„ 0,000451
Solfato „ (K_2SO_4) . . .	„ 0,000513	„ 0,000513
Cloruro sodico ($NaCl$)	„ 0,000358	„ 0,000358
Fosfato „ (PO_4Na_2H) . . .	„ 0,002187	„ 0,002187
Arsenito „ AsO_3Na_3) . . .	„ 0,000122	„ 0,000122
Carbonato „ (Na_2CO_3) . . .	„ 0,018755	——
Bicarbonato „ ($NaHCO_3$) . .	——	„ 0,029724
Carbonato di magnesio ($MgCO_3$) .	„ 0,023809	——
Bicarbonato „ ($MgH_2C_2O_6$).	——	„ 0,041383
Carbonato calcico ($CaCO_3$) . . .	„ 0,045758	——
Bicarbonato „ ($CaH_2C_2O_6$). .	——	„ 0,074125
Solfato baritico ($BaSO_4$) . . .	Tracce esil.	Tracce esil.
Ossido manganoso-manganico (Mn_3O_4)	„ 0,001259	——
Bicarbonato manganoso ($MnH_2C_2O_6$).	——	„ 0,002921
Ossido ferrico (Fe_2O_3)	„ 0,007980	——
Bicarbonato ferroso ($FeH_2C_2O_6$) .	——	„ 0,017755
Fosfato alluminico (PO_4Al) . . .	„ 0,001999	„ 0,001999

Solo nell'acqua originaria.

Sostanze organ. in quant. tale da richiedere ossigeno				„	0,001440
Anidride carbonica libera	(CO_2)	cc.	73,83	corrisp. a gr.	0,146000
Gas solfidrico libero	(H_2S)	„	1,55	„ „	0,002380
Azoto „	(N_2)	„	17,15	„ „	0,021540
Ossigeno „	(O_2)	„	0,37	„ „	0,000529

Dall' esame della natura e della dose dei costituenti che si riscontrano nell' acqua di Monte di Malo si rileva facilmente come essa, mentre per la dose delle materie disciolte potrebbe considerarsi come una delle migliori acque potabili, per la natura dei costituenti deve essere classificata tra le acquo minerali alle quali non può mancare un' applicazione terapeutica. E invero un' acqua che contenga $^1/_8$ di grammo di sostanze disciolte per litro, un'acqua in cui la dose di cloruri e solfati è piccolissima e in cui mancano assolutamente l'ammoniaca, l' acido nitroso e l'acido nitrico, mentre le materie organiche, probabilissimamente non di origine animale, sono in dose tanto tenue da richiedere appena gr. 0,00144 di ossigeno per ogni litro, non soddisferebbe essa alla maggior parte ed anzi direi alle più essenziali condizioni richieste, perchè possa essere dichiarata tra le migliori potabili?

Ma nell' acqua di Monte di Malo vi hanno dei *costituenti anormali* rispetto a quelli delle buone acque potabili, ed è la presenza di cotali costituenti che fa classificare l' acqua tra le minerali. Un'acqua la quale contenga tanto idrogeno solforato (alla sorgente) da dare odore e sapore solfureo, un' acqua che contiene del ferro e del manganese in tale dose da sussistere tra i loro ossidi il rapporto di 6 : 1 mentre il ferro calcolato come ossido rappresenta già $^1/_{17}$ del residuo totale e calcolato come carbonato ferroso quasi $^1/_{10}$ di esso residuo, un'acqua che contiene dell'arsenioo (per quanto tenue la quantità di questo possa ritenersi a prima vista) e che contenga una dose tanto elevata di silice da costituire $^1/_6$ del residuo totale non può essere classificata tra le potabili, e deve anzi prender posto tra le acque di importante azione terapeutica.

Del resto non mancano certo nella letteratura idrologica delle

acque le quali lasciano un residuo fisso molto basso e che sono tuttavia di azione terapeutica non dubbia o di rinomata fama. Le acque di Valdieri calde [S. Lorenzo (gr. 0,236), S. Lucia (gr. 0,297), magnesiaca (gr. 0,098), vitriolata (gr. 0,100)], le acque di Nocera (gr. 0,39406), di Celentino (gr. 0,2008), di Fiuggi (presso Anticoli) (gr. 0,0612) possono essere degli esempii.

L' acqua di Fiuggi anzi sotto certo punto di vista si somiglia all'acqua di Monte di Malo, e precipuamente pel fatto della dose ecoessiva di silice, e per la presenza del vanadio che al Dottor Marino, il quale lo dimostrò nell' acqua di Fiuggi evaporandone l'enorme quantità di 4000 litri, presentò fenomeni identici a quelli da me osservati lungo l' analisi e pei quali io ritengo con quasi certezza che il vanadio è tra i costituenti dell'acqua di Monte di Malo. Ma lasciando impregiudicata l'importanza fisiologica e terapeutica del vanadio che non venne finora peranco confermata (1), io credo debbasi avere speciale riguardo alla dose eccessiva di silice alla quale, secondo me, devesi l' azione antilitiaca affermata e indubbiamente constatata nell'acqua di Fiuggi. — Alla silice sul cui stato nell' acqua si hanno a mio parere cognizioni tutt' altro che sicure, si attribuisce ordinariamente ben poca importanza. E ciò può essere fino ad un dato punto giustificabile perchè essa si riscontra in generale nei residui delle acque in dose molto piccola, e perchè essa è ordinariamente accoppiata ad altri costituenti che per la loro dose o per la loro specifica azione attirano principalmente l' attenzione. Ciò però non può valere per un' acqua che come la Fiuggi contiene come essenziale costituente anormale la anidride silicica (su un residuo di gr. 0,061 vi esistono grammi 0,01064 di NaCl, gr. 0,01136 di $CaCO_3$, gr. 0,01073 di SiO_2, ecc. (2)). Nell' acqua di Fiuggi la rinomata azione antilitiaca, se

(1) Gli effetti delle soluzioni di vanadio sull'organismo sono stati studiati da John Priestley e da Gamgée (British med. Journ. 1876; Rev. d. sciences medicales, 1877). Secondo tali autori il vanadio sarebbe un veleno del muscolo cardiaco. L'azione tossica delle soluzioni di vanadio, secondo il Rabnteau, parrebbe molto energica e generale.

(2) L'analisi pubblicata dalla ditta Manzoni in un opuscoletto " Della Fonte di Fiuggi — Roma 1889, e data come fatta dal Prof. Cannizzaro contiene pa-

non dipende dalla piccolissima quantità di vanadio, e su ciò nulla puossi pel momento asserire, deve avere intima relazione con la presenza di dose relativamente enorme di silice, sul cui stato nell'acqua e sulla cui azione nell'organismo poco è veramente noto finora.

È, fondandomi su questo modo di vedere, nonchè sulla marcatissima e immediata azione diuretica che si ha bevendo l'acqua minerale di Monte di Malo anche in piccola quantità e sui sintomi che in generale produce simili a quelli causati dall'acqua di Fiuggi che io riterrei quest'acqua fornita dell'azione antilitiaca della Fiuggi e quindi consigliabile in tutte le malattie che sono manifestazione di ciò che i medici chiamano *diatesi urica.*

E ciò tanto più in quanto che fu osservato per l'acqua di Monte di Malo un fatto analogo a quello che per l'acqua di Fiuggi si osserva (secondo il prof. Augusto Statuti). Infatti, l'acqua di Fiuggi logora notevolmente nelle parti interne il boccaglio calcareo in cui l'acqua scorre e in modo tale da alterarne la forma producendovi una escavazione di più centimetri. Ora, quando furono fatti dal Rev. D. Gaetano Montanaro; arciprete di Monte di Malo, i lavori per raccogliere in pozzetto l'acqua minerale che scorreva nel sottosuolo del prato, vi furono riscontrati dei sassi calcarei (uno di questi è visibile in casa del detto meritis. Arciprete) ridotti come spugnosi, scanalati in varie direzioni, friabili, di forme strane e di colore quasi bianco. La qual cosa tenderebbe a dimostrare, come per l'acqua di Fiuggi, le proprietà dissolventi dell'acqua di Monte di Malo.

Però nell'acqua di Monte di Malo, come sopra fu detto, vi sono costituenti che l'acqua di Fiuggi non contiene, e fra questi il *ferro*, il *manganese*, l'*arsenico* sono certo elementi di cui la terapia si serve ogni giorno come importanti ricostituenti. Ora, quando si pensa che il ferro nell'acqua di Monte di Malo presa alla sorgente si trova tutto allo stato ferroso e quindi nelle condizioni

rocchi dati erronei, rispetto agli originali. I numeri riportati sopra sono calcolati su alcuni dati fornitemi dal Dott. Marino Zuco, ora professore nell'Università di Genova.

più propizie per un rapido assorbimento, quando si trovano per le acque ferruginose italiane più rinomate i dati seguenti (1):

Per ogni litro.

	Bicarbonato di ferro	Residuo totale	rapporto
Arezzo (Montione)	gr. 0,0428	gr. 5,0985	1 : 119
Celentino	„ 0,0671	„ 0,2008	1 : 2,98
Ceresole reale	„ 0,1880	„ 3,021	1 : 16
Chitignano	„ 0,1379	„ 1,6110	1 : 11,6
Pejo (antica fonte)	„ 0,085221	„ 0,5137	1 : 6,02
Recoaro (Lelia)	„ 0,07075	„ 4,6298	1 : 65,4
Salsomaggiore (ferr.)	„ 0,07986	„ 5,7848	1 : 72,4
San Bernardino	„ 0,0388	„ 2,3182	1 : 59,7
S. Caterina (Bormio)	„ 0,1340	„ 0,6578	1 : 4,9
mentre per la Monte di Malo si ha	„ 0,017755	gr. 0,1265	1 : 7,12

si può non solo classificare quest' ultima tra le acque ferruginose ma ritenerla più ricca in ferro (relativamente al residuo salino) delle acque di Arezzo (Montione), Ceresole reale, Chitignano, Recoaro, Salsomaggiore, San Bernardino e quasi tanto ricca quanto l'Acqua di Pejo (fonte antica). Al quale fatto è da aggiungere la dose relativamente grande di manganese rare volte raggiunta nelle altre acque ferruginose e la presenza di arsenico e di gas solfidrico che farebbero ritenere l'acqua di Monte di Malo non solo come *siliceo-ferruginosa*, ma anche come acqua *mangano-solfurea-arsenicale.*

Certo però se voglionsi riscontrare tutti i costituenti che con-

(1) La tavola di confronto data dallo Schivardi nella sua " Guida alle acque ed ai bagni d'Italia, ediz. 1888, p. 545 „ ha dati erronei avendo l' A. riportato come bicarbonato ferroso alcuni dati relativi al carbonato.

ducono ai requisiti dipendenti dei detti appellativi è necessario prendere e usare l'acqua alla sorgente ed al momento in cui scorre all'esterno del pozzetto. Chè se tali requisiti vogliansi conservare anche nell'acqua trasportata lungi dalla sorgente è necessario condizionarla in modo opportuno da mantenerla limpida anche parecchio tempo dopo raccolta, il che protrassi certamente conseguire soprasaturando l'acqua con gas carbonico, cosa facile e di non grande dispendio specialmente oggi che il gas carbonico vien fabbricato in grande anche in Italia (Avigliana) e spedito liquefatto in appositi recipienti che si prestano bene all' uso del gas a volontà.

Che se a questo non si volesse venire si potrebbe usufruire: 1° dell'acqua *con tutte le sue proprietà* usandola direttamente alla sorgente; 2° dell' acqua *resa punto solfurea* usandola dopo circa un'ora dal momento in cui fu raccolta e messa in bottiglia; 3° dell'acqua *spoglia di principii arsenicali*, *fosforici e della maggior parte del ferro e del manganese* usandola anche in siti lontani dalla sorgente quando pel riposo di qualche giorno si è formato un deposito fioccoso ocraceo, nel quale i detti ultimi costituenti si trovano precipitati; in allora, come l'analisi ha dimostrato, l'acqua mantiene quasi completamente la silice e quindi la sua energica azione diuretica e, secondo me, anche le proprietà antilitiache.

L'acqua di Monte di Malo non è da considerarsi come una panacea, ma come diuretica e come ricostituente credo possa avere poche rivali.

Coloro che fino ad oggi la usarono ne ebbero grandi vantaggi già dopo un paio di settimane di cura. Tuttavia non è ancora abbastanza conosciuta ed è a sperare che i sanitarii di Monte di Malo e dei paesi vicini pei primi abbiano a farne larga esperienza sui loro ammalati sia per confermarne le proprietà osservate e quelle che l'analisi chimica lascia prevedere, sia per poterne trarre e far trarre profitto a vantaggio di malattie talvolta ribelli a mezzi troppo energici e che si lasciano domare invece da una medicina mite, facilmente assorbibile, completamente utile.

Ma non devesi solo fare affidanza su quanto dai sanitari dipende; con ciò solo una fonte minerale per quanto sorprendente sia la sua azione, non avrà mai tanto credito fuori quanto se ne desidererebbe nel paese che ha la fortuna di possederla. Monte di

Malo ebbe da natura molte doti per essere un sito delizioso e a queste doti deve anche aggiungersi la presenza di un' acqua minerale tanto importante.

Per la sua posizione protetta da venti, vi si mantiene anche nelle stagioni rigide una temperatura mite che in una stessa stagione è costante lungo tutta la giornata, fatto che rare volte si riscontra nelle stazioni di acque minerali; in prossimità di città ove prosperano industrie quali Schio e Vicenza nulla vi manca di tutto quanto occorre al cibo giornaliero più svariato ed anche squisito, e nulla vi mancherebbe per rendere confortabile il sito, se e Municipio e privati si mettessero all' opera onde trarre il profitto maggiore dai doni naturali del paese, sollecitando cioè l'uno la costruzione della via rotabile che dovrà raggiungere Malo a Monte di Malo (via per due chilometri della quale l' inerzia dei preposti fece impiegare circa quattro anni), ed associandosi gli altri onde sorga uell' incantevole regione un albergo ben fornito, nel quale possano essere attirati coloro che vogliono ricavare il massimo vantaggio dalla cura delle acque, recandosi a passare un po' di tempo nel luogo ove, e clima, e cibo, e distrazioni e passeggi devono contribuire a rendere la cura più proficua.

Padova. Dicembre 1891.

Ricerche sopra i composti mercurio-anilici ;

nota di LEONE PESCI.

(*Giunta il 14 aprile 1892*).

Colla denominazione di composti mercurio-anilici sono conosciute diverse sostanze che si ottengono per azione dell' anilina sopra i sali mercurici.

Alcuni autori considerano queste sostanze come prodotti di addizione dell' anilina ai sali mercurici; altri invece le considerano come sali di una metallamina ipotetica, la mercuriodifenildiamina

$$N_2 \begin{cases} Hg \\ (C^6H^5)^2 \\ H^2 \end{cases} .$$

Ho intrapreso una serie di ricerche allo scopo di stabilire la loro costituzione ed ho incominciato tentando di preparare la sopra indicata metallamina col fare reagire l' ossido mercurico allo stato nascente sull'anilina.

In queste condizioni si forma un composto ben cristallizzato che per il suo modo di comportarsi di fronte agli acidi dimostra di essere il prodotto di combinazione di una nuova amina, la *mercuriofenilamina* , C^6H^5HgN , con anilina; la quale ultima funziona molto verosimilmente come anilina di cristallizzazione.

Azione dell' anilina sull' ossido mercurico allo stato nascente.

A 500 grammi di una soluzione acquosa satura di anilina purissima [1] si aggiunsero 20 cc. di una soluzione di soda caustica al 30 $^0/_0$ e poscia tanta acqua da ridonare limpidezza alla massa.

In questa miscela si fecero cadere a goccia, a goccia, agitando vivamente 50 cc. di una soluzione di sublimato corrosivo al 6 $^0/_0$. Compiuta questa aggiunta si introdussero nella massa altri 20 cc. di liscivia di soda ed altri 50 cc. di soluzione di sublimato, operando come sopra è detto e ripetendo alternativamente queste aggiunte fino ad avere impiegato in totale per i 500 grammi di

(1) L'anilina che servì per queste ricerche fu preparata dall'acetanilide pura, per saponificazione.

soluzione di anilina, 80 cc. di liscivia e 200 cc. di soluzione mercurica.

Si ottenne una polvere cristallina che fu raccolta sopra filtro e lavata con acqua leggermente anilinata fino a che il liquido di lavamento dimostrò di non contenere più cloro.

Il prodotto seccato sopra l'acido solforico si presenta in forma di ottaedri microscopici, scoloriti, trasparenti, dotati di forte reazione alcalina, di sapore caustico.

I. gr. 0,3560 di sostanza diedero gr. 0,5156 di CO^2 e gr. 0,1116 di H^2O.

II. gr. 0,2964 di sostanza diedero gr. 0,4313 di CO^2 e gr. 0,0967 di H^2O.

III. gr. 0,4063 di sostanza diedero cc. 27,2 di azoto, $t = 16^0$; $B = 764^{mm}$.

IV. gr. 0,4922 di sostanza diedero gr. 0,2815 di HgS.

V. gr. 0,4837 di sostanza diedero gr. 0,2756 di HgS.

VI. gr. 0,6830 di sostanza diedero gr. 0,3911 di HgS.

Cioè per cento:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	39,50	39,69	—	—	—	—
H	3,48	3,62	—	—	—	—
N	—	—	7,85	—	—	—
Hg	—	—	—	49,30	49,12	49,37

Queste cifre corrispondono alla formola $4C^6H^5HgN, 5C^6H^7N$, per la quale si calcola:

C	%	39,78
H	„	3,38
N	„	7,73
Hg	„	49,11

I solventi ordinarii, all'infuori dell'acqua, decompongono questa sostanza alla temperatura ordinaria, trasformandola in un prodotto bruno.

L'acqua alla temperatura del bagnomaria ne scioglie ragguardevole quantità assumendo forte reazione alcalina.

La soluzione per raffreddamento abbandona diversi prodotti che

per colore variano dal giallo-chiaro al bruno-scuro. Quando la sostanza è in quantità ragguardevole rispetto all' acqua essa si trasforma per effetto del riscaldamento in una polvere nera.

L'acqua contenente 2 % di anilina ed 1 % di potassa caustica sciolse il prodotto in certa copia, operando a circa 80°, e l' abbandonò poi per raffreddamento cristallizzato in belle tavole quadrate.

L'acqua contenente 15 % di potassa caustica nelle stesse condizioni di temperatura diede una parziale decomposizione ed uno sciolto il quale per raffreddamento depositò delle belle tavole esagonali.

Questi prodotti cristallini furono lavati con acqua anilinata, seccati sopra l'acido solforico ed analizzati.

Per la sostanza cristallizzata in tavole quadrate si ebbero i numeri seguenti :

I. gr. 0,3564 di sostanza diedero gr. 0,5094 di CO^2 e gr. 0,1120 di H^2O.

II. gr. 0,4290 di sostanza diedero gr. 0,6144 di CO^2 e gr. 0,1328 di H^2O.

III. gr. 0,3865 di sostanza diedero gr. 0,5508 di CO^2 e gr. 0,1223 di H^2O.

IV. gr. 0,290 di sostanza diedero cc. 19,4 di azoto, $t = 22°$; $B = 755^{mm}$.

V. gr. 0,9843 di sostanza diedero gr. 0,5726 di HgS.

VI. gr. 0,796 di sostanza diedero gr. 0,4621 di HgS

VII. gr. 0,3052 di sostanza diedero gr. 0,1772 di HgS.

Cioè per cento :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	38,98	39,06	38,87	—	—	—	—
H	3,49	3,44	3,52	—	—	—	—
N	—	—	—	7,53	—	—	—
Hg	—	—	—	—	50,15	50,05	50,05

Queste cifre corrispondono alla formola $6C^6H^5HgN$, $7C^6H^7N$ per la quale si calcola :

C	%	39,05
H	„	3,30
N	„	7,59
Hg	„	50,06

Per la sostanza cristallizzata in tavole esagonali si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,2543 di sostanza diedero gr. 0,3557 di CO^2 e gr. 0,0792 di H^2O.

II. gr. 0,2489 di sostanza diedero gr. 0,3462 di CO^2 e gr. 0,079 di H^2O.

III. gr. 0,3937 di sostanza diedero cc. 23,4 di azoto, $t = 16^0$; $B = 759^{mm}$.

IV. gr. 0,3356 di sostanza diedero gr. 0,2027 di HgS.

V. gr. 0,4458 di sostanza diedero gr. 0,2691 di HgS.

Cioè per cento:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	38,15	37,93	—	—	—
H	3,46	3,53	—	—	—
N	—	—	6,92	—	—
Hg	—	—	—	52,07	52,03

Per C^6H^5HgN, C^6H^7N, si calcola

C	%	37,50
H	"	3,13
N	"	7,29
Hg	"	52,08

Questi prodotti si comportano coi solventi come quello cristallizzato in ottaedri; posseggono anche essi forte reazione alcalina, sapore caustico.

Mercuriofenilamina e suoi sali.

Le descritte combinazioni aniliche della mercuriofenilamina, trattate debitamente cogli acidi, producono dei sali di mercuriofenilamina.

Operando sui prodotti stemperati in acqua ed aggiungendo acidi molto diluiti, si avverte, al primo contatto dei reagenti, un forte odore di anilina, e quando l'acido fu aggiunto in quantità tale da aversi reazione neutra alle carte di tornasole, il liquido si mostra

ancora fortemente alcalino rispetto all'eliantina ([1]) ed emana tuttora odore di anilina. La qual cosa dimostra all'evidenza che quei prodotti sono effettivamente combinazioni molecolari dell' anilina colla mercuriofenilamina. Difatti essendo quest' ultima dotata di forte alcalinità, nelle sopraindicate condizioni, viene sola salificata; l'anilina resta in libertà. E si può cogliere il momento preciso in cui tutta la metallamina fu salificata valendosi appunto come indicatore del tornasole sul quale questa base agisce, ma non agisce l'anilina.

Acetato di mercuriofenilamina. Neutralizzando nel modo descritto una delle combinazioni aniliche della mercuriofenilamina con acido acetico diluito, si ottiene una soluzione la quale abbandonata a sè depone dei nitidi prismi scoloriti o leggermente colorati di giallo, trasparenti, molto rifrangenti, insolubili nell' acqua, nell' alcool, nell' etere, solubili facilmente nell' acido acetico concentrato o diluito, solubili nella soluzione acquosa di acetato d'anilina.

Questo prodotto seccato all' aria ed analizzato diede i numeri seguenti :

I. gr. 0,3833 di sostanza diedero gr. 0,384 di CO^2 e gr. 0,0975 di H^2O.

II. gr. 0,3332 di sostanza diedero cc. 12 di azoto, $t = 15^0$; $B = 762^{mm}$.

III. gr. 0,4577 di sostanza diedero cc. 16,35 di azoto, $t = 12^0$; $B = 761^{mm}$.

IV. gr. 0,5718 di sostanza diedero gr. 0,3774 di HgS.

V. gr. 0,5342 di sostanza diedero gr. 0,3556 di HgS.

	calcolato per $C^6H^5HgNC^2H^4O^2$	trovato I.	II.	III.	IV.	V.
C	27,35 %	27,32	—	—	—	—
H	2,56 »	2,83	—	—	—	—
N	3,99 »	—	4,25	4,24	—	—
Hg	56,98 »	—	—	—	56,90	57,40

Questo sale fu ottenuto anche mettendo a reagire una delle

([1]) L'eliantina è sensibile all'anilina.

indicate combinazioni aniliche con una soluzione acquosa discretamente concentrata di acetato di anilina. La combinazione anilica si disciolse provocando separazione di anilina. Si filtrò, si diluì fortemente con acqua e si abbandonò il liquido limpido a sè. Si separarono i cristalli dell' acetato i quali lavati e seccati diedero all'analisi i numeri seguenti:

Gr. 0,6926 di sostanza fornirono gr. 0,6946 di CO^2 e gr. 0,1665 di H^2O.

Cioè per cento;

C	27,35
H	2,68

La produzione dell' acetato in queste condizioni conferma ancor meglio l'opinione sopra esposta relativamente alla natura dei prodotti basici più volte indicati.

Mercuriofenilamina L' acetato di mercuriofenilamina finamente diviso, sospeso nell'acqua, trattato con una soluzione molto diluita di potassa caustica si discioglie: aggiungendo al liquido limpido una soluzione di potassa al 30 $^0/_0$ si separano ben tosto delle laminette scolorite dotate di splendore madreperlaceo, le quali raccolte su filtro, lavate con acqua e seccate all' aria divengono opache.

Questo prodotto seccato sopra l'acido solforico fornì all' analisi i numeri seguenti:

I. gr. 0,5142 di sostanza diedero gr. 0,459 di CO^2 e gr. 0,0897 di H^2O.

II. gr. 0,2908 di sostanza diedero gr. 0,2648 di CO^2 e gr. 0,0579 di H^2O.

III. gr. 0,2949 di sostanza diedero gr. 0,2644 di CO^2 e gr. 0,0491 di H^2O.

IV. gr. 0,3319 di sostanza diedero cc. 12,8 di azoto, $t^0 = 17^0$; $B = 747^{mm}$.

V. gr. 0,2084 di sostanza diedero cc. 8,9 di azoto, $t^0 = 16^0$; $B = 750^{mm}$.

VI. gr. 0,4431 di sostanza diedero gr. 0,3419 di HgS.

	calcolate per	trovato					
	C^6H^5HgN	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C %	24,74	24,35	24,83	24,45	—	—	—
H „	1,72	1,94	2,21	1,85	—	—	—
N „	4,81	—	—	—	4,40	4,91	—
Hg „	68,73	—	—	—	—	—	68,05

La mercuriofenilamina è dotata di forte reazione alcalina, ha sapore caustico, è poco o punto solubile nell'acqua, insolubile nell' alcool e nell' etere. Per azione del calore si decompone senza fondere.

Si combina con facilità agli acidi e forma dei sali insolubili nell'acqua.

I sali di mercuriofenilamina sono decomposti per opera dell' idrogeno solforato con formazione di solfuro di mercurio e del corrispondente sale di anilina.

Azotato di mercuriofenilamina. Trattando una soluzione di acetato di mercuriofenilamina in acido acetico diluito con una soluzione di azotato di sodio si ottenne un precipitato bianco fioccoso, il quale stando a sè si trasformò in mammelloni microscopici che furono raccolti e seccati sopra l'acido solforico.

I. gr. 0,3421 di sostanza, sospesi nell'acqua e trattati con idrogeno solforato fornirono gr. 0,2224 di HgS. Dal liquido filtrato da questo solfuro fu scacciato l'acido solfidrico mediante corrente di idrogeno: traendo quindi profitto della proprietà che ha l'anilina di non agire sulla fenolftaleina vi fu determinata la quantità di acido nitrico mediante soda caustica $\frac{N}{10}$, impiegando come indicatore appunto quella ftaleina (1). Si riscontrarono gr. 0,0518 di N^2O^5.

II. gr. 0,2855 di sostanza fornirono gr. 0,1866 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,0424 di N^2O^5.

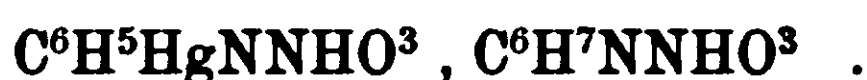
III. gr. 0,4522 di sostanza fornirono gr. 0,2985 di HgS e dimostrarono contenere gr. 0,068 di N^2O^5

(1) Menschutkin Compt. rend. 96, 256.

	calcolato per $C^6H^5HgN . NHO^3$	trovato I.	II.	III.
Hg %	56,50	56,04	56,34	56,91
N^2O^5 „	15,25	15,14	14,85	15,04

L'azotato di mercuriofenilamina è insolubile nell'acqua, solubile negli acidi minerali, solubile nella potassa caustica.

Corrisponde per la sua composizione alla sostanza che si ricava, insieme a nitrato di anilina, trattando con acqua bollente il prodotto $(NO^3)^2N^2\overset{Hg}{\underset{H^2}{(C^6H^5)^2}}$ (1), il quale è quindi molto verosimilmente il nitrato doppio di anilina e mercuriofenilamina,

$$C^6H^5HgNNHO^3 , C^6H^7NNHO^3 .$$

Solfato acido di mercuriofenilamina. L' acetato di mercuriofenilamina finamente diviso, stemperato in poca acqua, trattato con soluzione di acido solforico al 50 % si trasforma in una massa cristallina composta da agbi microscopici scoloriti, trasparenti, insolubili nell' acqua e nell' alcool, solubili negli acidi minerali e nella potassa caustica.

Questo composto per opera del calore si scompone verso 150° senza fondere. Possiede reazione acida. Seccato sopra l' acido solforico conserva la sua forma cristallina. Decomposto mediante idrogeno solforato fornisce solfuro di mercurio e solfato acido di anilina.

I. gr. 0,3587 di sostanza sospesi nell' acqua e trattati con idrogeno solforato diedero gr. 0,2135 di HgS. Nel liquido filtrato da questo solfuro si scacciò l'acido solfidrico mediante corrente di idrogeno. Il liquido stesso fu poi diviso in due parti. Nell'una parte si determinò la proporzione dell'acido solforico non salificato mediante la soda caustica $\frac{N}{10}$, valendosi per indicatore dell' eliantina. Nell' altra parte si determinò il totale di acido, impiegando la stessa soluzione di soda caustica ed applicando come indicatore la fenolftaleina. La parte dell' acido

(1) Wurtz. Dictionn. de Chim. II, 844.

non salificata fu trovata corrispondente a gr. 0,036 di SO^3 per tutta la massa analizzata. L' acido totale fu trovato corrispondente a gr. 0,0718 di SO^3. Quindi, per differenza la parte dell'acido salificata fu trovata pari a gr. 0,0358 di SO^3.

II. gr. 0,2555 di sostanza fornirono gr. 0,1529 di HgS. La parte dell' acido solforico non salificata fu trovata corrispondente a gr. 0,0256 di SO^3: la parte salificata corrispondeva a gr. 0,0266 di SO^3.

	caloolato per $C^6H^5HgN . SO^4H^2$ [1]	trovato I.	II.
Hg	% 51,41	51,31	51,59
SO^3 non combinata	„ 10,29	10,04	10,02
SO^3 combinata	„ 10,29	9,98	10,41

Iodidrato di mercuriofenilamina. Ad una soluzione acetica diluita di acetato di questa base si aggiunse uno sciolto molto diluito di ioduro potassico. Si formò un precipitato fioccoso di colore giallo chiaro che fu lavato e seccato fra carta. Questo precipitato è affatto insolubile nell'acqua, nell' alcool, negli acidi, negli alcali. Seccato sopra l'acido solforico ed analizzato diede i risultati seguenti:

I. gr. 0,5212 di sostanza stemperati nell'acqua e decomposti mediante idrogeno solforato fornirono gr. 0,2862 di HgS. Nel liquido filtrato si scacciò l' acido solfidrico mediante corrente di idrogeno e si determinò il iodio col metodo di Volhard: se ne riscontrarono gr. 0,1612.

II. gr. 0,3737 di sostanza trattati nel modo descritto fornirono gr. 0,2070 di HgS. Nel filtrato si riscontrarono gr. 0,1142 di iodo.

	caloolato per C^6H^5HgNHI	trovato I.	II.
Hg %	47,73	47,34	47,75
I „	30,31	30,93	30,59

[1] Indico come " non combinata „ la SO^3 corrispondente alla parte dell' acido non salificata; e come " combinata „ quella che corrisponde alla parte salificata.

Bromidrato di mercuriofenilamina. Fu preparato procedendo analogamente a quanto fu detto per il sale precedente. È una polvere leggermente gialla, amorfa, insolubile nell'acqua e nell'alcool, insolubile negli acidi minerali, parzialmente solubile nella potassa e nella soda caustica.

I. gr. 0,7101 di sostanza fornirono gr. 0,4384 di HgS.

II. gr. 0,5528 di sostanza fornirono gr. 0,3453 di HgS.

	calcolato per $C^6H^5HgNHBr$	trovato I.	trovato II.
Hg %	53,76	53,22	53,85

Cloridrato di mercuriofenilamina. Questo composto fu ottenuto dalle combinazioni aniliche della mercuriofenilamina per azione dell' acido cloridrico diluito, operando nel modo già descritto. Fu preparato anche per doppia decomposizione tra lo sciolto acetico dell'acetato ed una soluzione di cloruro di sodio.

È una polvere amorfa leggermente colorata di giallo, insolubile nell'acqua, nell'alcool, insolubile negli acidi minerali diluiti all'infuori del solforico, parzialmente solubile nella potassa caustica.

Le analisi I e II furono eseguite sopra il prodotto ottenuto dalla combinazione anilica cristallizzata in ottaedri: la III fu fatta sopra il sale preparato per doppia decomposizione.

I. gr. 0,5394 di sostanza sospesi nell'acqua e decomposti mediante idrogeno solforato fornirono gr. 0,3783 di HgS: nel liquido filtrato si scacciò l'acido solfidrico mediante corrente di idrogeno e si determinò poi il cloro col metodo di Volhard: se ne riscontrarono gr. 0,0566.

II. gr. 0,5447 di sostanza fornirono gr. 0,3812 di HgS: nel liquido separato dal questo solfuro si riscontrarono gr. 0,0596 di cloro.

III. gr. 0,6887 di sostanza fornirono gr. 0,4919 di HgS: e dimostrarono di contenere gr. 0,0789 di cloro.

	calcolato per $C^6H^5HgNHCl$	trovato I.	trovato II.	trovato III.
Hg %	61,07	60,46	60,36	61,57
Cl „	10,84	10,49	10,94	11,46

Identico a questo sale è il composto ottenuto da Förster (1) mescolando soluzioni alcooliche bollenti di sublimato corrosivo e di anilina, composto da questo autore indicato col nome di cloruro mercuroso fenilammonico o precipitato bianco fenilato $C^6H^5NHHgCl$.

Cloridrato doppio di mercuriofenilamina e di anilina. Il cloridrato di mercuriofenilamina, anche se preparato col metodo di Förster, si scioglie facilmente nella soluzione alcoolica bollente di cloridrato di anilina. Per raffreddamento si separa una sostanza cristallizzata in sottili agbi scoloriti, trasparenti i quali furono purificati mediante cristallizzazione dall' alcool bollente, seccati sopra l' acido solforico ed analizzati.

Le analisi I e II furono eseguite sopra il prodotto ottenuto dal cloridrato di mercuriofenilamina preparato per doppia decomposizione; le analisi IH e IV furono eseguite sul prodotto preparato col cloridrato ottenuto seguendo il metodo di Förster.

I. gr. 0,4332 di sostanza sospesi nell'acqua e decomposti mediante idrogeno solforato fornirono gr. 0,2216 di HgS. Nel liquido filtrato da questo solfuro si riscontrarono gr. 0,0676 di cloro.

II. gr. 1,2841 di sostanza fornirono gr. 0,6544 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,1917 di cloro.

IH. gr. 1,3107 di sostanza fornirono gr. 0,6701 di HgS e dimostrarono di contenere gr, 0,1960 di cloro.

IV. gr. 0,4603 di sostanza fornirono gr. 0,2354 di HgS e dimostrarono di contenere gr. 0,0710 di cloro.

Queste cifre corrispondono abbastanza bene per il doppio sale $C^6H^5HgNHCl$, C^6H^7NClH.

	calcolato	trovato			
		I.	II.	III.	IV.
Hg %	43,76	44,10	43,93	44,07	44,09
Cl „	15,54	15,60	15,01	14,95	15,42

Questo composto per azione del calore si decompone oltre 150° assumendo un coloramento rosso. Si scioglie parzialmente nell'acqua bollente: il liquido per raffreddamento depone una sostanza,

(1) Ann. d. Chem. 175, 25.

cristallizzata in aghi sottili, che non fu studiata per ora. Si scioglie abbastanza facilmente nell' acido acetico a caldo e per raffreddamento si separano delle tavole scolorite. Si scioglie negli acidi minerali diluiti.

La combinazione ottenuta da Gerhardt (1) ed anche da U. Schiff (2) facendo reagire insieme a freddo le soluzioni alcooliche di sublimato corrosivo e di anilina, combinazione rappresentata da Gerhardt colla formola $HgCl^2$, $2C^6H^7N$ e da altri autori colla formola $N^2\begin{matrix}Hg\\(C^6H^5)^2\\H^2\end{matrix}$, 2HCl, corrisponde per le proprietà e per la composizione al doppio sale sopra descritto: è quindi ragionevole ammettere che ne abbia la costituzione. La identità fra queste due sostanze potrà essere confermata dallo studio dei prodotti che si formano per opera dell'acqua bollente.

A stabilire con sicurezza la costituzione dei composti mercurio-anilici in genere, occorrono altre ricerche le quali sono in corso. Questi studii saranno estesi ad altre amine.

Parma. R. Università. Aprile 1892.

Nuovi studî sulla reazione tra l' acido nitrico ed i metalli;

IIa nota di CLEMENTE MONTEMARTINI.

(*Giunta il 20 aprile 1892*).

I metalli studiati in questa seconda nota appartengono al quarto gruppo della classificazione Thénard-Regnault; tra questi furono presi in considerazione solo lo stagno, l'antimonio ed il molibdeno, fu escluso il tungsteno perchè esso è quasi inattaccato dall' acido nitrico. A questo riguardo posso confermare, contrariamente a ciò che leggesi in molti trattati, che questo metallo è, come asserisce

(1) Gerhardt. Trait. de Chim. org. III, 86.
(2) Comp. rend., 56

Fresenius [1], insolubile od appena attaccabile dagli acidi ed anche dall' acqua regia.

Stagno.

Lo stagno puro impiegato in queste esperienze aveva forma di spranghette; quando esperimentavo con soluzioni diluite di acido nitrico, per avere maggior velocità di reazione, impiegai della polvere di stagno [2].

Tutte le esperienze furono fatte alla temperatura di 15°.

Le quantità di ammoniaca ottenute esperimentando col solito metodo sono indicate nel prospetto seguente :

N. d' Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1		1,0000	0,01160	0,01160	
2	0,10	1,0000	0,01064	0,01064	0, 01121
3		1,0000	0,01139	0,01139	
4		1,0000	0,02613	0,02613	
5	0, 98	1,0000	0,02728	0,02728	0, 02696
6		1,0000	0,02746	0,02746	
7		0,9990	0,02206	0,02209	
8	3,82	0,9949	0,02206	0,02218	0, 02201
9		0,9360	0,02167	0,02316	
10		1,0800	0,02228	0,02063	

(1) Anleit. z. qualit. Anal. 15ª ediz., pag. 206.

(2) Questa polvere non fu ottenuta colla lima, ma polverizzando in mortaio di porcellana lo stagno portato alla temperatura di circa 200°.

N. d' Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
11	8,76	1,0427	0,02075	0,01990	0,02046
12		1,0540	0,02231	0,02117	
13		0,8841	0,01834	0,02074	
14		1,1311	0,02267	0,02004	
15	21,00	0,9328	0,01958	0,02099	0,02015
16		0,9930	0,02107	0,02122	
17		1,0017	0,01891	0,01887	
18		0,9097	0,01777	0,01954	
19	30,05	1,0061	0,01756	0,01745	0,01742
20		0,8932	0,01586	0,01775	
21		0,7755	0,01320	0,01708	
22	42,82	0,9550	0,01408	0,01475	0,01523
23		0,9569	0,01500	0,01568	
24		0,9271	0,01415	0,01527	
25	70,40	0,9511	0,01025	0,01078	0,01104
26		0,9591	0,01032	0,01076	
27		1,0001	0,01167	0,01167	

Considerando i risultati numerici suesposti si vede che la quantità *massima* di ammoniaca si produce per l' azione di un acido avente un grado di concentrazione di circa 1 per cento. Aumentando la concentrazione dell' acido la quantità di ammoniaoa diminuisce molto lentamente ; essa è ancora forte per la soluzione acida più concentrata che esperimeutai, cioè per l'acido al 70 per cento. Trova anche quì conferma il fatto che la produzione di ammoniaca non è limitata alle sole soluzioni diluite di acido nitrico.

Prima di passare all'esposizione delle ricerche fatte per gli altri prodotti di riduzione dell' acido nitrico, bisogna che mi fermi sui fenomeni che si hanno nella reazione tra esso e lo stagno. La descrizione che di essi è fatta su vari trattati (¹) è in molti punti contraddittoria. Alcuni autori asseriscono che lo stagno è dall'acido nitrico convertito in acido metastannico insolubile ; altri limitano tale fenomeno a sole soluzioni concentrate, le diluite scioglierebbero il metallo senza sviluppo di gas, la soluzione sarebbe stannosa e si ossiderebbe in seguito. Dalle esperienze che feci per la determinazione dell' ammoniaca risulta invece che soluzioni di acido nitrico aventi un titolo inferiore al 12 per cento sciolgono il metallo allo stato di sale stannoso sempre con sviluppo di gas quantunque molto lento; la soluzione metallica però si intorbida mentre si forma, per l'instabilità del composto stannoso. Per soluzioni poi di acido nitrico aventi un titolo compreso fra il 12 ed il 45 per cento (i limiti non furono determinati con precisione) si ha soluzione completa del metallo accompagnata da abbondante sviluppo di gas. Come già ha osservato Hay (²) le soluzioni presentano colore gialliccio ; l' intensità della tinta varia anche colla concentrazione dell'acido per la diversa quantità di ipoazotide generatasi nella reazione. Queste soluzioni lasciate a sè si intorbidano lentamente per la decomposizione del sale di stagno che contengono, rapidissimamente se portate all' ebollizione ; piccole aggiunte di acido cloridrico impediscono o per lo meno ritardano di molto la precipitazione.

Lo stagno in queste soluzioni è contenuto allo stato di nitrato stannoso, come lo dimostrano le reazioni coll' acido solfidrico, col cloruro d' oro e col permanganato potassico. La decomposizione della soluzione metallica avviene in parte perchè il sale stannoso è ossidato dall'acido nitrico; in parte perchè si depongono composti stannosi insolubili che poi si trasformano in idrati stannici. La ossidazione del composto stannoso operata dall' acido nitrico non è rapida come parrebbe risultare dalle esperienze di Scheurer-

(¹) Thénard. I, 297 — Regnault. II, 173 — Rose. Chim. anal. I, 236 — Michaelis. — II, Abth., 1252 — Schützemberger. I, 687 — Richter 2ª ediz. ital., 385 — Mendelejeff. Ediz. tedesca, 801.

(²) Chemical News XXII, 298.

Kestner [1]; infatti, per soluzioni acide al 27 per cento essa avviene forse meno rapidamente di quella operata dall' ossigeno dell' aria ed affatto incalcolabile nella durata delle esperienze per la determinazione dei prodotti gasosi. Così trattando con una soluzione titolata di permanganato potassico porzioni eguali di una soluzione di stagno in acido nitrico al 23 per cento ottenni che:

appena terminata	la reazione	si decolorarono	30,70 cc.	di $KMnO_4$
1 ora dopo	"	"	31,00 "	"
6 ore dopo	"	"	31,00 "	"

È inutile, per l'argomento di cui quì mi occupo, discutere come questa ossidazione si produca dal momento che essa a bassa temperatura e per concentrazioni inferiori al 30 per cento non avviene in tempo per alterare i fenomeni di soluzione del metallo, mi limito per ora ad osservare che essa è molto più lenta che pel ferro, che è rapidissima alla temperatura dell' ebollizione, e che, come pel ferro, è istantanea quando all'acido nitrico si sostituisce il nitroso.

Per soluzioni nitriche a titolo superiore al 45 per cento lo stagno non si scioglie, almeno apparentemente; la sostanza bianca che si forma non è un composto stannoso e non la si può ritenere costituita da acido metastannico perchè essa si scioglie interamente diluendo con precauzione la soluzione. Tale sostanza è solubile persino nell' acqua come lo si può vedere intaccando con acido nitrico al 70 per cento lo stagno, lasciando depositare la materia insolubile, decantando l' acido soprastante, ed introducendo la sostanza in molt'acqua. La soluzione limpida che si ottiene è instabilissima, essa si intorbida dopo alcuni secondi dando origine ad un deposito bianco; l' aggiunta di acido cloridrico è sufficiente ad impedire o ritardare di molto questa precipitazione.

Trattando la soluzione acquosa di questa sostanza senza darle tempo di decomporsi, oppure dopo aggiunta di acido cloridrico, con acido solfidrico, si produce un precipitato giallastro, con cloruro d'oro non ottenni nessuna colorazione: da ciò si può dedurre che tale sostanza è nitrato stannico $Sn(NO_3)_4$. Questa conclusione è convalidata dai seguenti fatti:

[1] Ann. de Chim. et de Phys. [3] LVIII, 471.

Posi il supposto nitrato ad essiccare su una mattonella di porcellana non verniciata, e trascorse 12 ore lo calcinai in crogiuolo di porcellana. Sotto l'azione del calore si svolsero abbondanti fumi di ipoazotide ed in tale quantità da non potersi attribuire ad inquinazioni di acido nitrico, si ebbero anche perdite notevoli di peso come risulta dalle seguenti esperienze.

(Esp. 28). Gr. 0,8826 della sostanza lasciarono dopo la calcinazione gr. 0,4088 di SnO_2 invece di gr. 0,3610 come richiederebbe la formula $Sn(NO_3)_4$.

(Esp. 29). Gr. 1,0540 della stessa sostanza lasciarono gr. 0,4835 di SnO_2 invece di gr. 0,4311.

Per la calcinazione dunque la sostanza darebbe una quantità di SnO_2 maggiore di quella voluta dalla formula che le si attribuisce; infatti queste due esperienze mostrano che essa dà 46,32 e 45,87 per cento di SnO_2 mentre dovrebbe darne 40,91 per cento. Da questi risultati analitici non si può dedurre che la sostanza che si deposita nella reazione tra lo stagno e l'acido nitrico al 70 per cento non sia costituita da $Sn(NO_3)_4$, l'eccesso di SnO_2 si spiega colla decomposizione che subisce questo composto asciutto ed abbandonato a sè, decomposizione che si rende sentita nelle dodici ore lasciate trascorrere per l'essiccazione, e che tende a lasciare un ossido stannico. Le seguenti analisi provano questa decomposizione:

(Esp. 30). Gr. 0,8687 della sostanza essiccata e lasciata a sè per 3 giorni lasciarono per calcinazione gr. 0,4528 di SnO_2 invece di gr. 0,3553; si trova così che il tenore in SnO_2 si è di già innalzata a 52,12 per cento.

(Esp. 31). Gr. 1,4412 della sostanza essiccata e lasciata a sè per 25 giorni diedero per calcinazione ancora tracce di ipoazotide ed un residuo di SnO_2 eguale a gr. 1,0812, il tenore in SnO_2 si è così innalzato al 75,02 per cento. La sostanza in questo frattempo era diventata compatta, vetrosa, di tinta leggermente giallastra.

La decomposizione del nitrato stannico che appare così rapida quando è asciutto, non è sensibile quando esso è in presenza di acido nitrico concentrato; anche dopo 20 giorni in tale condizione esso si scioglie completamente nell' acqua. In presenza di acido nitrico può pure resistere ad una temperatura di 90°; infatti dopo nove ore che fu tenuto a tale temperatura si disciolse ancora completamente nell' acqua, tenuto invece asciutto ad una temperatura di 100° si decompone subito; ecco i risultati di una esperienza :

(Esp. 32). Gr. 1,0540 del nitrato, in condizioni identiche a quello impiegato nelle esperienze 28 e 29, messi in una stufa a 100° si ridussero dopo 2 ore a gr. 0,6010, dopo 8 ore a gr. 0,5625, dopo 18 ore a gr. 0,5542, e per calcinazione a gr. 0,4840.

I prodotti di decomposizione del nitrato stannico costituiscono quegli idrati stannici che comunemente si considerano prodotti dell'azione dell' acido nitrico sullo stagno. Non pare poi che colla soluzione di acido nitrico al 70 per cento lo stagno dia prima un composto stannoso che poscia diventa stannico. Con una tale soluzione si hanno appena tracce di biossido di azoto, mentre se ne dovrebbero avere notevoli quantità se l' ossidazione accennata si verificasse.

Ho determinati i prodotti che si hanno colla soluzione nitrica al 27,5 per cento impiegando sempre 1 grammo di metallo. La quantità di biossido di azoto trovato è piccolissima; nelle quattro determinazioni fatte essa fu appena sufficiente a cambiare la tinta della soluzione di anidride cromica che doveva assorbirlo; non si determinò poi l' acido nitroso perchè essendovi come residuo del sale stannoso, come sopra dissi , è impossibile che dell' acido nitroso sia rimasto nella soluzione acida. Anzi l'ossidazione del sale stannoso coll' acido nitroso sviluppando del biossido di azoto, la piccola quantità trovata di questo gas mostra che pure piccola deve essere stata quella dell' acido nitroso.

Ecco i dati relativi agli altri gas ; non si ha ipoazotide come per tutti gli altri metalli trattati con soluzioni di acido nitrico a titolo inferiore al 30 per cento :

N. d' Esp.	Gas trovati cc.	N_2O	N
33	56,00	53,00	8,00
34	58,57	55,18	3,39
35	58,60	58,56	5,04
36	58,23	53,37	4,86
		53,78	4,07

Come per tutti i metalli finora studiati e che diedero ammoniaca per l'azione dell'acido nitrico su di essi, anche per lo stagno si ha un forte sviluppo di protossido di azoto mescolato a pochissimo azoto.

Nelle esperienze eseguite collo zinco [1] avendo trovato che si aveva produzione di protossido di azoto per acido di ogni concentrazione, e non avendo potuto verificare tal fatto per soluzioni concentrate col ferro, nickel e cobalto in causa dei fenomeni di passività presentati da questi metalli, volli analizzare qualitativamente i gas che si sviluppano nella reazione dell' acido nitrico al 70 per cento sullo stagno, spogliandoli prima del biossido di azoto e dell'ipoazotide. La lentezza della reazione in discorso, alla temperatura di 15°, rendeva troppo malagevole il dosare la quantità di gas prodotta dall' intaccamento completo di un dato peso del metallo.

Trattando 15,21 cc. del gas ottenuto sul bagno di soda con dell'idrogeno nel solito modo, potei vedere che esso era costituito da 14,67 cc. di protossido di azoto e 0,54 cc. di azoto. Anche con soluzioni concentrate si ha dunque protossido di azoto. In questa esperienza fu, come sempre, impiegato un grande eccesso di acido nitrico.

Lo stagno offre una nuova prova dell'insussistenza delle ipotesi dell' idrogeno nascente e della riduzione diretta dell' acido nitrico operata dal metallo, emesse per spiegare i fenomeni che avvengono

[1] Gazz. chim. **22**, I, 277.

nella reazione tra metalli ed acido nitrico. Per la soluzione nitrica avente la concentrazione del 27,5 per cento si ha che un grammo di stagno può produrre

gr.	0,0180	di	NH_3
„	0,1060	„	N_2O
„	0,0051	„	N

Il valore 0,0180 per l' ammoniaca fu ricavato dai dati dell' esperienza con una formola di interpolazione; non si tiene poi conto nè del biossido di azoto nè dell'acido nitroso. Calcolando, secondo l'ipotesi dell'idrogeno nascente, le quantità di idrogeno che occorrono per avere quei prodotti, si trova che

per NH_3	si richiedono	gr.	0,00847	di	H
„ N_2O	„	„	0,01927	„	„
„ N	„	„	0,00182	„	„
	Somma =	gr.	0,02956	di	H

Si richiederebbero adunque gr. 0,02956 di idrogeno, mentre 1 grammo di stagno sciogliendosi allo stato di sale stannoso (cosa che si verifica nella soluzione in questione) ne può fornire solo gr. 0,01704. — Analogamente calcolando le quantità di stagno che, per la seconda delle accennate ipotesi, sarebbero necessarie per ottenere i medesimi prodotti di riduzione, si trova che

per NH_3	si richiedono	gr.	0,49973	di	Sn
„ N_2O	„	„	1,13693	„	„
„ N	„	„	0,10738	„	„
	Somma =	gr.	1,74404	di	Sn

Cioè si dovrebbe impiegare una quantità di stagno quasi doppia di quella impiegata. — Come per gli altri casi in cui sviluppai simili calcoli, conviene notare che per le somme dell' idrogeno e dello stagno vi possono essere errori in meno ma non in più.

Antimonio.

Trattai dell'antimonio puro fornitomi da Kahlbaum dopo averlo polverizzato in mortaio d' agata. Furono eseguite esperienze per

la determinazione dell' ammoniaca con soluzioni di acido nitrico aventi le concentrazioni del 70,27 e 2 per cento ed impiegate in grande eccesso; nell'esperienza coll'acido al 2 per cento il metallo dopo 10 mesi era pochissimo intaccato. Cimentando i prodotti della reazione col solito metodo e raccogliendo coll'apparecchio di Schlösing *i primi prodotti di distillazione*, non riscontrai in essi tracce apprezzabili di ammoniaca. Questo risultato è in contraddizione a quanto venne asserito da Personne [1] e riportato da Maumené [2], secondo i quali l'acido nitrico agirebbe sull' antimonio con produzione di ammoniaca. Personne esperimentò a caldo impiegando acido azotico diluito del suo volume d'acqua; questa concentrazione è certamente compresa tra quelle da me cimentate, il disaccordo quindi coi miei risultati deve dipendere da circostanze esperimentali che non si possono dedurre dalla breve comunicazione fatta dall' autore, e che probabilmente dipenderanno dalla temperatura e dalla massa dell'acido.

L' antimonio non si discioglie in acide nitrico di varie concentrazioni, lascia sempre come residuo una polvere bianca che non è in ogni caso sostituita da ossidi idrati. — L'acido al 70 per cento dà una polvere bianca che essiccata su mattonella di porcellana non verniciata, e poscia calcinata svolge vapori di ipoazotide. Si è dunque in presenza di un nitrato il quale non è solubile nell' acqua, perchè probabilmente in contatto di essa si decompone molto più prontamente di quello di stagno.

Ecco i risultati di due analisi fatte calcinando questo composto prima moderatamente ed in ultimo a più alta temperatura:

(Esp. 1). Gr. 1,0671 della sostanza essiccata lasciarono un residuo di gr. 0,8045 di SbO_2.

(Esp. 2). Gr. 1,0575 della stessa sostanza trattati nello stesso modo lasciarono gr. 0,7875 di SbO_2.

Secondo queste due esperienze il nitrato in questione conterrebbe 75,39 e 74,39 per cento di SbO_2. — Di nitrati di antimonio se ne conosce uno descritto da Peligot ed al quale è attribuita la

(1) Bull. de la Soc. Chim. de Paris 1864, I, 163.

(2) Ann. de Chim. et de Phys. [4] III, 343.

formula N_2O_7 $(SbO)_4$, questo colla calcinazione dovrebbe dare 86,83 per cento di SbO_2; sembra piuttosto che quì si abbia un vero nitrato di stibile $(SbO)NO_3$ al quale corrisponde 76,74 per cento di SbO_2.

In causa della lentezza colla quale l'acido nitrico intacca l'antimonio ho potuto determinare i prodotti di questa reazione solo per l'acido al 70 per cento. Le esperienze furono fatte a 20° sempre con 1 grammo di metallo; in esse si ebbero trascurabili quantità di gas sul bagno di soda, non potei nè misurarle, nè analizzarle; anche il biossido di azoto manca quasi assolutamente:

N. d'Esp.	HNO_3 da calcolare oome NO_2			NO_2	
	in soluzione	in bollà	somma	peso	volume
3	0,33182	0,25769	0,58951	1,15120	560, 14
4	0,85800	0,25416	0,60716	1,18844	576, 92
5	0,42185	0,19768	0,61953	1,21265	588, 67
6	0,35300	0,29652	0,64952	1,27186	617, 17

Si può ritenere che colla soluzione di acido nitrico impiegata si ha unicamente dell'ipoazotide come prodotto della reazione.

Molibdeno.

Il metallo impiegato fu da me preparato col metodo di Berzelius riducendo con idrogeno l'anidride molibdica prima n biossido di molibdeno (MoO_2) poi a molibdeno metallico. L'acido nitrico di ordinaria concentrazione (70 per cento) lo intacca meno facilmente che un acido più debole, p. es. di concentrazione del circa 50 per cento. Esperienze fatte con acido (impiegato in grande eccesso) al 3, al 27,5 ed al 70 per cento mi mostrarono che quì, come per l'antimonio, non si ha produzione di ammoniaca.

Nell'eseguire queste esperienze mi sono accorto che non è giusta l'asserzione fatta da molti che il molibdeno sia convertito in anidride molibdica dall'acido nitrico. Ho trovato che solo l'acido per 70 per cento dà un prodotto bianco con grande svolgimento di

ipoazotide, prodotto che per essere sciolto dall'ammoniaca ritengo formato da anidride molibdica. La reazione è molto lenta se si ha cura di non lasciare aumentare la temperatura, tanto che ho dovuto rinunciare a determinazioni di prodotti gasosi per soluzioni nitriche aventi questa concentrazione. Soluzioni a titolo inferiore esercitano un'azione più forte, come sopra osservai, ed una soluzione al 50 per cento produce una reazione vivissima; con questa soluzione però, e con quelle di minore concentrazione, il molibdeno non si converte, almeno direttamente, in anidride molibdica, si hanno soluzioni di colore rosso-bruno e deposito di materia pure rosso-bruna. Il colore e la materia bruna di queste soluzioni scompaiono se si trattano con un ossidante, p. es. col permanganato potassico; si ottiene un liquido limpido ed incoloro, e dai fenomeni osservati si può giustamente dedurre che in esse il molibdeno sia contenuto allo stato di sale di biossido (MoO_2). Pertanto si ha formazione di nitrato di biossido di molibdeno, che si depone anche con un eccesso di acido e non solo quando eccede il metallo (1). Questo nitrato è abbastanza stabile, ed il suo molibdeno non è ossidato dall'eccesso di acido nitrico che molto lentamente, si intende sempre per soluzioni acide a titolo inferiore al 50 per cento.

Nel seguente quadro riporto i risultati di esperienze fatte a 18° per la determinazione dei prodotti di riduzione dell' acido nitrico. In ognuna di esse fu impiegato un grammo di molibdeno. I numeri che nelle singole esperienze danno il biossido di azoto e la ipoazotide non rappresentano esclusivamente prodotti diretti dell'azione dell' acido nitrico sul molibdeno, ma anche prodotti derivanti da parziale ossidazione del sale di biossido di molibdeno, che prima si forma, in anidride molibdica. Anche i numeri esprimenti l' acido nitroso non rappresentano il vero acido che nella reazione si produce, ma fu calcolato come acido nitroso anche la porzione di molibdeno che si trova nella soluzione acida allo stato di biossido e che nel trattamento con permanganato potassico si converte in anidride molibdica.

Quantunque non abbia cercato di definire la porzione di biossido di molibdeno che nella durata delle esperienze può convertirsi in anidride, riporto i dati dell'esperienza quali furono ottenuti perchè anche così mi servono per deduzioni sull'andamento della reazione.

(1) Fremy. Encicl. Chim., vol. III, fasc. 8°, pag. 5.

N. d'Esp.	HNO_3	NO peso	NO volume	HNO_2	HNO_2 da calcolare come NO_2: in soluzione	in bolla	somma	NO_2 calcolato: peso	volume
1	27,5	0,2530	188,39	0,78038	0	0	0	0	0
2		0,3110	231,57	0,65906	0	0	0	0	0
3		0,3225	240,13	0,59751	0	0	0	0	0
4		0,1660	123,60	0,78219	0	0	0	0	0
5	51,0	0,1285	95,68	0	0,52241	0,40948	0,93192	1,82412	885,50
6		0,1205	89,72	0	0,31770	0,67423	0,99193	1,94159	921,06
7		0,1115	83,02	0	0,57539	0,31770	0,89309	1,74811	848,60

Non si ha protossido d'azoto ed azoto.

In questa nota furono studiati metalli che si comportano in modo diverso da quelli precedentemente studiati per non dare ammoniaca nella loro reazione *con un eccesso* di acido nitrico È degno di nota il fatto che *la mancanza di ammoniaca è contraddistinta dalla mancanza di protossido di azoto ed azoto nei prodotti gasosi della reazione*. Siffatta conclusione verrà, in una nota che segue, estesa ad altri metalli. Fin d'ora si può osservare che l' antimonio ed il molibdeno che difficilmente, e solo ad elevate temperature, decompongono l' acqua non originano ammoniaca, e questo torna a conferma dell'asserto fatto nei precedenti lavori che *nella riduzione dell'acido nitrico* (operata dai metalli) *ad ammoniaca, protossido di azoto ed azoto l'acqua interviene nella reazione.* Le esperienze coll'antimonio ed il molibdeno furono fatte in condizioni troppo speciali per poter da esse ricavare

come avvenga la reazione tra acido nitrico e metalli che non decompongono l' acqua o la decompongono solo ad elevatissime temperature.

Torino, Laboratorio chimico della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.

Nuovi studî sulla reazione tra l' acido nitrico ed i metalli;

nota III[a] di CLEMENTE MONTEMARTINI.

(*Giunta il 26 aprile 1892*).

In questa nota furono studiati il rame, il piombo, il bismuto, l'alluminio, il mercurio e l'argento, metalli che appartengono alle 5[a], 6[a], 7[a] e 8[a] sezioni della classificazione di Thénard rettificata da Debray. Non è più possibile seguire per questi metalli la primitiva partizione fatta da Thénard perchè in essa metalli come l'alluminio ed il glucinio erano posti insieme al magnesio e manganese, mentre posteriori studii fecero un gruppo a parte di questi metalli, gruppo che secondo Debray costituirebbe il 6°, compreso fra quelli del rame, piombo, bismuto, e quello del mercurio, palladio, rodio, rutenio.

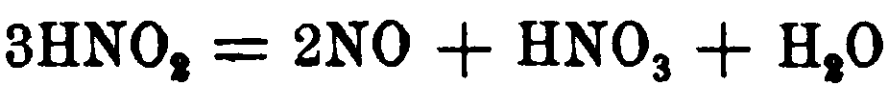
Rame.

Impiegai delle lastrine di rame elettrolitico. In esperienze fatte con acido nitrico al 3 ed al 27,5 per cento non mi fu dato riscontrare apprezzabili quantità di ammoniaca.

I risultati delle ricerche sugli altri prodotti di riduzione dell' acido nitrico sono riuniti nel seguente prospetto i cui simboli hanno già un significato conosciuto. Le esperienze furono tutte eseguite con pezzi di rame del peso esatto di 1 grammo ed alla temperatura di 20°. Riferisco solo i dati relativi al biossido d'azoto ed all'ipoazotide, degli altri gas si può ritenere non se ne producano, giacchè solo in alcune esperienze, fatte con acido al 18 ed al 27,5 per cento, ho ottenuto sul bagno di soda circa 1 cc. di gas che non potei analizzare e che probabilmente proveniva da inquinazione della corrente di anidride carbonica nella quale si facevano le esperienze che duravano circa 4 ore.

N. d'Esp.	HNO_3	NO		HNO_2	HNO_2 da calcolare come NO_2			NO_2 calcolato	
		peso	volume		in soluzione	in bolla	somma	peso	volume
1	18,0	0,0955	71,11	0,41268	0	0	0	0	0
2		0,1490	110,95	0,29684	0	0	0	0	0
3		0,1190	88,61	0,36924	0	0	0	0	0
4		0,1590	118,40	0,34390	0	0	0	0	0
5	27,5	0,1570	116,90	0,24296	0	0	0	0	0
6		0,1660	123,60	0,30705	0	0	0	0	0
7		0,1965	146,31	0,23472	0	0	0	0	0
8		0,1041	77,49	0,42914	0	0	0	0	0
9	51,0	0,0575	42,81	0	0,31867	0,17418	0,49285	0,96469	468,30
10		0,0644	47,93	0	0,33746	0,19134	0,52880	1,03507	502,46
11		0,0492	36,64	0	0,35623	0,20356	0,55979	1,09572	531,91
12		0,0505	37,58	0	0,37257	0,19345	0,56602	1,10791	537,82
13	70,0	0	0	0	0,31177	0,35680	0,66857	1,30865	635,27
14		0	0	0	0,54460	0,11924	0,66384	1,29940	630,77
15		0	0	0	0,43440	0,20996	0,64436	1,26182	612,26
16		0	0	0	0,52128	0,15204	0,67332	1,31794	639,78

Per soluzioni di acido nitrico di titolo ioferiore al 30 per cento circa il rame genera esclusivamente del biossido di azoto e dell' acido nitroso. I numeri che rappresentano questi composti non concordano affatto tra di loro, se però si calcola l' acido nitroso che si sarebbe dovuto decomporre secondo l'equazione:

$$3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$$

per dare origine alla quantità trovata di biossido di azoto e si somma quest'acido nitroso coll'acido nitroso trovato nella soluzione acida a reazione finita, si hanno numeri che per le due soluzioni esperimentate concordano abbastanza eccezion fatta per l' esperienza 5.

N. d' Esp.	HNO_3	NO	HNO_2		
			calcolato	trovato	somma
1	18,0	0,0955	0,22431	0,41268	0,63699
2		0,1490	0,34998	0,29684	0,64682
3		0,1190	0,27951	0,36924	0,64875
4		0,1590	0,37347	0,34390	0,61737
5	27,5	0,1570	0,36876	0,24296	0,61172
6		0,1660	0,38991	0,30705	0,69696
7		0,1965	0,46155	0,23472	0,69627
8		0,1041	0,24444	0,42914	0,67358

Le esperienze furono eseguite possibilmente in condizioni eguali, ciò che variò in esse fu solo il tempo richiesto per la soluzione del metallo. L'essere perciò non concordanti i dati relativi al biossido d' azoto ed all' acido nitroso, concordanti invece quelli esprimenti il totale di acido nitroso se si suppone il biossido di azoto generato da decomposizione di esso, mostra che anche in questo caso il biossido d'azoto (che è l' unico prodotto gasoso della reazione) ha un' origine secondaria. Ne viene che la reazione tra il

rame e l'acido nitrico di concentrazione inferiore al 30 per cento non si può rappresentare coll'equazione :

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \quad ,$$

ma si deve invece rappresentare coll'altra :

$$Cu + 3HNO_3 = Cu(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O \quad .$$

Per soluzioni di acido nitrico di concentrazione superiore al 30 per cento il biossido d'azoto diminuisce e per la soluzione al 51 per cento lo si trova ridotto a meno di metà. Quì però esso non si può più ritenere originato dalla decomposizione dell'acido nitroso [1], la sua presenza si spiega per la formazione di anidride nitrosa (N_2O_3) che si decompone nella bolla a carbonato sodico dando acido nitrico e biossido d'azoto.

Colla soluzione al 70 per cento non trovai più biossido d'azoto, tutto il gas è costituito da ipoazotide. — Se per le soluzioni al 51 ed al 70 per cento si considerano i dati che servono pel calcolo dell'ipoazotide si nota un fatto analogo a quello osservato per le soluzioni al 17 e 27 per cento, le quantità di acido nitroso che si trovano nella soluzione acida (quando la si è diluita con molt'acqua) e nella bolla a carbonato sodico non concordano, mentre concorda la loro somma massime per la soluzione al 70 per cento. Il disaccordo proviene dal fatto che la corrente di anidride carbonica agendo per un tempo più o meno lungo esporta dalla soluzione acida più o meno ipoazotide.

Piombo.

L'acido nitrico di qualunque concentrazione ed a temperatura non superiore ai 15^0 reagisce molto lentamente sul metallo puro.

L'azione più rapida si ha con soluzioni piuttosto diluite; con un acido al 45 per cento dopo un anno non si era sciolto neppure un terzo del metallo, si avevano dei cristalli di nitrato di piombo insolubili nell'acido. Il piombo dà piccole quantità di ammoniaca

[1] Rendiconti R. Acc. dei Lincei 1892, 1° sem., pag. 63.

come risulta dalle esperienze riunite nel seguente quadro (temperatura di 15°):

N. d'Esp.	Pb	HNO_3	NH_3	NH_3/Pb
1	1,4210	1,95	0,00270	0,00190
2	1,8290		0,00468	0,00256
3	1,2323	27,50	0,00610	0,00495
4	1,2331		0,00479	0,00388

Come al solito soluzioni molto diluite di acido nitrico producono meno ammoniaca che soluzioni di media concentrazione.

Non ho determinati altri prodotti di riduzione dell'acido nitrico in causa della lentezza della reazione.

Bismuto.

Per avere reazioni rapide impiegai della polvere ottenuta triturando in mortaio d'agata del bismuto cristallizzato varie volte. — Esperienze alla temperatura di 15° con soluzioni di acido nitrico al 27,5 ed al 70 per cento non mi diedero ammoniaca.

Negli altri prodotti della reazione non trovai nè protossido di azoto, nè azoto; ecco le esperienze fatte pure a 15° per la loro determinazione:

N. d'Esp.	HNO_3	NO		HNO_2	HNO_2 da caleolare oome NO_2			NO_2 calcolato	
		peso	volume		in soluzione	in bolla	somma	peso	volume
1	27, 5	0,1095	81,53	0,06154	0	0	0	0	0
2		0,0100	7,45	0,19548	0	0	0	0	0
3		0,0865	64,40	0,11222	0	0	0	0	0
4		0,0470	35,00	0,17376	0	0	0	0	0
5	70, 0	0,0200	14,89	0	0,19910	0,11222	0,31132	0,60937	295 81
6		0,0145	10,80	0	0,23892	0,06516	0,30408	0,59520	288,93
7		0,0205	15,26	0	0,18100	0,12670	0,30770	0,60229	292,37
8		0,0150	11,17	C	0,20996	0,09050	0,30046	0,58812	284,49

Considerando questa tavola si vede che si possono quì ripetere le osservazioni già fatte pel rame: i dati dell' ipoazotide concordano bene, quelli del biossido d' azoto e dell' acido nitroso non concordano, però calcolando per la soluzione al 27 per cento, come si fece pel rame, il biossido d'azoto per acido nitroso e sommando coll'acido nitroso trovato, si hanno numeri che perfettamente concordano come si rileva dal seguente prospetto:

N. d' Esp.	NO	HNO_2		
		calcolato	trovato	somma
1	0,1095	0,25720	0,06154	0,31874
2	0,0100	0,02348	0,19548	0,31896
3	0,0865	0,20318	0,11222	0,31540
4	0,0470	0,11040	0,17376	0,28416

Questo fatto costituisce una nuova conferma dell'origine secondaria del biossido d' azoto. Quello trovato per la soluzione al 70 per cento deriva dalla decomposizione dell'anidride nitrosa (N_2O_3).

Alluminio.

Sono sottili lastre di metallo puro fornitemi da Kahlbaum. Il metallo è sciolto dall' acido nitrico contrariamente alle asserzioni di molti. La soluzione avviene in modo estremamente lento; due grammi di metallo in lamine di 3 decimi di millimetro di spessore impiegarono circa 4 mesi per sciogliersi in 100 cc. di acido nitrico al 27 per cento. In due esperienze fatte con questo stesso acido, a temperatura che oscillò tra 15° e 20°, non ottenni ammoniaca.

Mercurio.

Il metallo fu da me purificato. Non trovai ammoniaca con soluzioni di acido nitrico al 27 ed al 50 per cento. Riporto quì i risultati delle altre esperienze fatte alla temperatura di 15° per determinare i rimanenti prodotti di riduzione dell' acido nitrico. In esse furono impiegate porzioni di mercurio del peso approssimato di un grammo; nella tavola però per semplicità si registrarono i risultati già riferiti ad un grammo di metallo:

N. d' Esp.	HNO_3	NO		HNO_2	HNO_2 da calcolare come NO_2			NO_2 calcolato	
		peso	volume		in soluzione	in bolla	somma	peso	volume
1		0,0568	42, 30	0,06798	0	0	0	0	0
2	27, 5	0,0324	24, 16	0,12439	0	0	0	0	0
3		0,0098	7, 28	0,19834	0	0	0	0	0
4		0,0139	10, 39	0	0,14969	0,05922	0,20891	0,40910	198, 60
5	51, 0	0,0108	8, 06	0	0,12273	0,09546	0,21819	0,42709	207,33
6		0,0005	0, 36	0	0,15216	0,06020	0,21236	0,41587	201,88
7		—	—	0	0,10280	0,10632	0,20912	0,40950	198,79
8		0,0058	4, 29	0	0,08979	0,12184	0,21163	0,41422	201,98
9	70, 0	—	—	0	0,11478	0,09391	0,20869	0,40848	198,29
10		—	—	0	0,03828	0,18445	0,22273	0,43596	211,63

Si confermano dall'ispezione di questo quadro le cose dette pel rame e pel bismuto. Se per le esperienze coll' acido al 27,5 per cento calcolo il biossido d'azoto come acido nitroso e lo addiziono all'acido nitroso trovato, ho risultati bene concordanti :

N. d'Esp.	NO	HNO_2		
		calcolato	trovato	somma
1	0,0568	0,13343	0,06798	0,20141
2	0,0324	0,07622	0,12439	0,20061
3	0,0098	0,02298	0,19834	0,22132

Ho cercato di determinare se il mercurio si scioglie nell' acido nitrico come sale mercuroso o mercurico. Le esperienze fatte con acidi al 50 ed al 70 per cento danno liquidi che presentano tutti i caratteri dei sali mercurici e non rivelano alcuna traccia di composti mercurosi. Intaccando invece il metallo con un acido al 25 per cento si ottiene una soluzione che presenta unicamente i caratteri dei sali mercurosi. È probabile però che vi siano concentrazioni di acido nitrico per le quali si produca una miscela di nitrati mercuroso e mercurico. Pertanto resta confermato, contrariamente a ciò che fu osservato da molti, che il mercurio sciogliendosi nell'acido nitrico non origini sali mercurosi o mercurici solamente per essere o no in eccesso sull'acido, ma che anche con un eccesso d'acido si può avere sale mercuroso impiegando l'acido stesso in conveniente concentrazione alle ordinarie temperature.

Bisogna poi avvertire che l'acido nitroso prodottosi nelle esperienze fatte coll'acido al 27,5 per cento non rappresenta soltanto l'acido nitroso generatosi nella reazione, ma pel modo di determinazione fu attribuita all'acido nitroso la quantità di permanganato potassico richiesta per portare allo stato di sale mercurico il mercurio esistente nella soluzione allo stato di sale mercuroso.

Argento.

Il metallo impiegato era una polvere cristallina ottenuta per precipitazione da una soluzione di nitrato d'argento puro. — Con

soluzioni di acido nitrico al 27,5 per cento l'argento non produsse ammoniaca; colla stessa soluzione, operando a 15°, si ottennero come altri prodotti di riduzione dell'acido nitrico soltanto del biossido d'azoto e dell'acido nitroso.

Ecco i risultati numerici delle esperienze eseguite con un grammo di metallo:

N. d'Esp.	NO		HNO_2		
	peso	volume	trovato	calcolato da NO	somma
1	0,0365	27,18	0,15390	0,08573	0,23963
2	0,0280	20,85	0,15566	0,06577	0,21143
3	0,0265	19,73	0,15204	0,06224	0,21428
4	0,0360	26,80	0,16652	0,08456	0,25108

In questo prospetto nella colonna quinta stanno le quantità di biossido d'azoto calcolate per acido nitroso come già si fece pel rame, bismuto e mercurio; nella colonna sesta vi sono le somme delle due quantità di acido nitroso.

Esaminando le fasi della reazione dei metalli, studiate in questa nota, coll'acido nitrico posso confermare quanto asserì V. H. Veley [1], che cioè la reazione tra essi ed un acido a titolo inferiore al 30 per cento, alla temperatura sperimentata, dipende dalla formazione dell'acido nitroso. Con un acido privo di acido nitroso la reazione non si manifesta che dopo un tempo abbastanza lungo, probabilmente quando si è potuto formare dall'acido nitroso. Cominciata la reazione essa va man mano accelerandosi sino a raggiungere un andamento costante, ciò che si verifica allorchè sono eguali le quautità di acido nitroso che si formano e si decompongono generando biossido d'azoto.

Tutti i metalli considerati in questa nota sono tra quelli che

(1) Philos. Trans. vol. 182, pag. 279.

non decompongono l'acqua o solo la decompongono ad elevatissima temperatura, essi danno come prodotti della loro reazione sull' acido nitrico : acido nitroso, biossido d'azoto, anidride nitrosa, ipoazotide, e mai : ammoniaca, protossido d'azoto, azoto. Si può quindi ritenere che *nella reazione coll' acido nitrico producono ammoniaca solo quei metalli che decompongono l' acqua a temperature non elevate*, o che, *nella reazione tra l' acido nitrico ed i metalli l' acqua interviene solo quando essa è decomposta dal metallo a temperatura relativamente bassa.*

Pare che a questa legge faccia eccezione il piombo, tuttavia sebbene esso sia annoverato tra i metalli che non decompongono l'acqua a basse temperature, pure si sa che tra i metalli delle classi quì studiate è quello che più facilmente decompone l'acqua quantunque l'ossidazione resti limitata alla superficie.

Finalmente indicando con M un metallo bivalente che non decomponga l'acqua a temperature relativamente basse, risulta che non è giusto rappresentare la reazione che avviene tra esso ed acido nitrico, avente una concentrazione inferiore al 30 per cento, coll'equazione :

$$3M + 8HNO_3 = 3M(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \,,$$

ma che la reazione va piuttosto rappresentata con quest' altra equazione :

$$M + 3HNO_3 = M(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O \,.$$

Con acido nitrico più concentrato invece non producendosi che dell' ipoazotide, la reazione potrebbe essere rappresentata coll' equazione :

$$M + 4HNO_3 = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \,.$$

Torino. Laboratorio chimico della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.

Sopra un nuovo metodo di formazione delle solfine e del solfuro di metiletile;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 30 aprile 1892*).

Nella formazione delle solfine col metodo di Oefele (1), azione degli ioduri aloool ici sopra i solfuri alcoolici , avvengono talvolta delle reazioni secondarie, molto complesse, per le quali si vedono formarsi solfine diverse da quelle che si potrebbero prevedere (2). Riesce dunque di grande interesse, per lo studio di questo meccanismo di reazione, ogni modo di formazione delle solfine diverso da quello di Oefele, con il quale ordinariamente si preparano.

Gli altri modi di formazione attualmente conosciuti sono: quelli di Cahours (3), azione degli ioduri alcoolici sul mercaptano e azione dell'acido iodidrico sopra i solfuri alcoolici; di Klinger (4), azione del solfo sopra gli ioduri alcoolici; di Klinger e Maassen (5) azione dei solfuri metallici sopra gli ioduri alcoolici.

Il metodo che io esporrò nella presente Nota è dovuto all'azione dell'iodio sopra i solfuri alcoolici.

L'azione diretta degli alogeni sopra i solfuri alcoolici sembrava condurre veramente a risultati affatto diversi ; infatti Cahours (6) facendo reagire il bromo sopra il solfuro di metile ottenne un prodotto di addizione $S(CH_3)_2Br_2$ con una reazione molto viva.

Però, come vedremo, anche quì si formano piccolissime quantità di solfina; e si può facilmente trasformare il prodotto $S(CH_3)_2Br_2$ nel $S(CH_3)_3Br$.

Azione dell'iodio sul solfuro di metile.

Misi in tubi chiusi del solfuro di metile con il 10 per cento di iodio puro e secco; scaldai per 24 ore a 110-120^0; la reazione av-

(1) Liebig's Annalen, t. CXXXII, pag. 82, anno 1864.
(2) Liebig's Annalen, t. CCLII, pag. 241, anno 1889.
(3) Liebig's Annalen, t. CXXXV, pag. 352, anno 1865.
(4) Berl. Ber., t. X, pag. 1880, anno 1877.
(5) Liebig's Annalen, t. CCLII, pag. 241, anno 1889.
(6) Liebig's Annalen, t. CXXXII, pag. 82, anno 1864.

viene, ma più lentamente, anche a bagno maria; trovai nei tubi dei bellissimi cristalli, mentre non vi era alcuna pressione nè traccia di acido iodidrico.

Trattai tutto il prodotto della reazione con acqua dove si sciolsero prontamente i cristalli, e separai per mezzo di imbuto a rubinetto il solfuro di metile inalterato che teneva in soluzione la massima parte dell'iodio.

La soluzione acquosa, agitata con solfuro di carbonio per liberarla dall'iodio libero, venne poscia trattata con cloruro d'argento, fino a totale eliminazione dell' iodio e trasformazione dell' ioduro in cloruro di solfina, e da ultimo concentrata a bagno maria e precipitata in soluzione alcoolico-eterea con cloruro di platino.

Il cloroplatinato così avuto venne ricristallizzato dall' acqua e diede dei bellissimi cristalli monometrici di cloroplatinato di trimetilsolfina.

Infatti all'analisi:

I. Da gr. 0,1198 di cloroplatinato ebbi gr. 0,0412 di platino.
II. Da gr. 0,3176 di cloroplatinato ebbi gr. 0,1088 di platino.
III. Da gr. 0,2258 di cloroplatinato ebbi gr. 0,0774 di platino.
IV. Da gr. 0,4841 di cloroplatinato ebbi gr. 0,2283 di CO_2 e gr. 0,1538 di H_2O.

Per cento si ha:

	I.	II.	III.	IV.	calcolato per $(S(CH_3)_3Cl)_2PtCl_4$
Pt =	34,62	34,25	34,27	—	34,58
C =	—	—	—	12,86	12,83
H =	—	—	—	3,52	3,21

Il solfuro di metile separato dalla solfina per mezzo dell'acqua, venne asciugato sul cloruro di calcio indi distillato frazionatamente. Si riconobbe che nella massima parte era solfuro di metile inalterato, mentre una piccola porzioncina solo bolliva sopra i 110^0, aveva un odore agliaceo affatto diverso da quello del solfuro di metile, e con il cloro dava dei piccolissimi aghetti gialli. Si trattava evidentemente del $S_2(CH_3)_2$. Restava nel palloncino un ultimo residuo misto all' eccesso di iodio dal quale non riuscii a cavar nulla che potesse identificarlo.

La reazione dunque potrebbe esprimersi con la seguente equazione :

$$4S(CH_3)_2 + I_2 = 2S(CH_3)_3I + S_2(CH_3)_2 \ .$$

Ho fatto reagire l'iodio sopra miscugli molecolari di solfuri diversi, per vedere se quella che Klinger e Maassen chiamano tendenza al composto trimetilico [1] si avverasse anche in questo caso, e se fosse dovuta all'affinità preponderante dell' iodio verso il metile o fosse la conseguenza di un fatto più generale nel senso di avere prevalentemente il composto contenente un numero minore d'atomi di carbonio.

Azione dell' iodio

sopra un miscuglio di solfuro di metile e solfuro di etile.

Un miscuglio in proporzioni molecolari di solfuro di metile e solfuro di etile, contenente in soluzione il 10 per cento di iodio libero, venne posto in tubi chiusi e scaldato per 24 ore a 120-140°.

All' apertura dei tubi anche quì non si manifestò pressione di sorta, e si ebbe assenza completa di acido iodidrico.

Il prodotto della reazione, dove si notava solo una porzione più densa e più colorita, venne agitato in imbuto a robinetto e lavato bene con acqua per isciogliere la solfina ; e la soluzione acquosa, agitata con CS_2 per liberarla dall'iodio, venne poscia trattata con cloruro di argento. Concentrata a bagno maria la soluzione del cloruro della solfina venne poi precipitata con cloruro di platino in soluzione alcoolico eterea. Il cloroplatinato cristallizzato dall' acqua frazionatamente si dimostrò nelle prime e nelle ultime frazioni costituito da due cloroplatinati, come vedremo dalle analisi.

Nella porzione meno solubile :

I. Da gr. 0,2288 di cloroplatinato si ebbe gr. 0,0754 di platino.
II. Da gr. 0,2184 di cloroplatinato si ebbe gr. 0,0717 di platino.

(1) Nota citata.

Per 100 :

I.	II.	calcolato per $[(CH_3)_2SC_2H_5Cl]_2PtCl_4$
32,95	32,82	32,93

Nelle porzioni più solubili :
I. Da gr. 0,2614 di cloroplatinato si ebbe gr. 0,0869 di platino.
II. Da gr. 0,2308 di cloroplatinato si ebbe gr. 0,0761 di platino.
Per 100 si ha :

I.	II.	calcolato per $[(CH_3)_2SC_2H_5Cl]_2PtCl_4$	per $[(CH_3)_3SCl]_2PtCl_4$
33,24	33,40	32,93	34,58

Evidentemente nelle seconde porzioni l'aumento di platino indica la presenza del cloroplatinato di trimetilsolfina in quantità di poco inferiori al 50 per cento, nel qual caso si dovrebbe avere un per cento di Pt = 33,74.

Il liquido miscuglio di solfuri, da cui si era separata la solfina per mezzo dell'acqua, il quale teneva in soluzione ancora la massima parte dell'iodio, venne asciugato sopra il cloruro di calcio e poi distillato frazionatamente. Non si rinvennero che poche tracce di solfuro di metile, che bolle a 37°,5, mentre una gran parte del liquido, che cominciò a bollire sopra i 50°. distillò tra 60-75° e il resto a 91°; quest'ultimo era solfuro di etile inalterato.

La porzione bollente tra 60-75° era costituita principalmente da un liquido che passava tra 65-66° (punto di ebollizione del solfuro di metiletile) e da un po' di ioduro di etile , dal quale è difficile a separarsi : determinai la densità di vapore col metodo di Meyer della porzione bollente tra 65° e 66° e trovai che realmente era solfuro di metiletile.

Gr. 0,0846 di sostanza diedero cc. 27,15 di aria a + 16° e a 767^{mm}.

Per cui la densità di vapore è uguale a 2,57 e il peso molecolare sarà perciò :

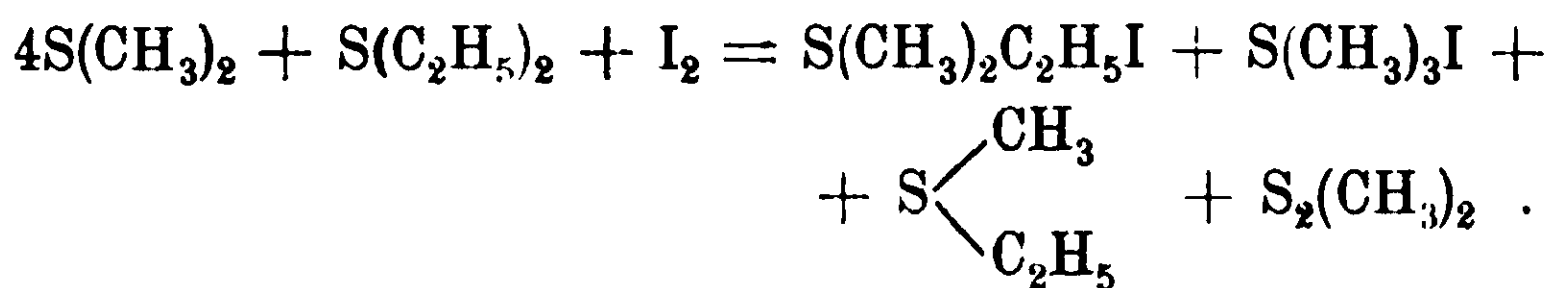
trovato	calcolato per $S\langle^{CH_3}_{C_2H_5}$	$S\langle^{CH_3}_{CH_3}$	$S\langle^{C_2H_5}_{C_2H_5}$
74	76	62	90

La quantità di solfuro di metiletile che in questo modo si forma è notevole, e questo processo potrebbe diventare un buon metodo di preparazione. Si eviterebbero così parecchi inconvenienti che si verificano allorchè si prepara il solfuro di metiletile col metodo di Krüger. Difatti, per azione dell'ioduro di metile sopra il mercaptido sodico, e conseguente distillazione del prodotto, avviene una notevole perdita perchè si forma molta solfina dimetiletilica, come prodotto di reazione fra il solfuro che va formandosi e l'ioduro che si va aggiungendo. Questo anche quando si tiene l'ioduro in difetto in confronto del mercaptido. Distillando poi il prodotto passa insieme col solfuro di metiletile dell'ioduro di metile che o non ha completamente reagito o che appartiene ai prodotti di scomposizione della solfina preformata.

Cosicchè succede che malgrado i lavaggi con acqua e tutti i tentativi di accurata distillazione frazionata il solfuro di metiletile dopo pochi minuti si intorbida e depone ioduro di solfina dimetiletilica.

In questo caso io riuscii a separare tutto l'iodio solamente quando mettevo il prodotto a ricadere sopra il benzoato di argento per un giorno, e lo distillavo poscia.

La reazione dell' iodio sopra il miscuglio dei due solfuri si potrebbe esprimere con la seguente equazione:

$$4S(CH_3)_2 + S(C_2H_5)_2 + I_2 = S(CH_3)_2C_2H_5I + S(CH_3)_3I + \\ + S\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C_2H_5 \end{matrix} + S_2(CH_3)_2 .$$

Quantunque quì io non abbia potuto isolare il $S_2(CH_3)_2$ credo che si possa ammettere la sua formazione prima per il fatto che mentre nei prodotti della reazione si rinviene ancora quantità notevole di $S(C_2H_5)_2$, non si rinviene quasi affatto $S(CH_3)_2$, e poi perchè nella reazione precedentemente descritta fra il $S(CH_3)_2$ e iodio questo indubitatamente si forma.

Il Klinger aveva trovato che per l' azione dello zolfo sopra gli ioduri alcoolici si formano ioduri solfinici: egli però si limitò a constatare questo fatto senza studiare gli altri prodotti della reazione. Potrebbe supporsi che nel caso attuale si mettesse in libertà dello zolfo che agisse poi nel modo indicato dal Klinger; ma

avendo constatato la formazione del bisolfuro credo più probabile la spiegazione da me data: del resto una reazione non esclude l'altra.

Azione dell' iodio sul solfuro di etile e solfuro di amile.

Un miscuglio in proporzioni molecolari di solfuro di etile e di solfuro di amile che teneva in soluzione il 10 per cento di iodio venne scaldato a 130-140^0 in tubi chiusi per 24 ore. All'apertura dei tubi anche quì non si ebbe nè pressione, nè presenza di acido iodidrico.

Ripetei sul prodotto di reazione il solito trattamento con acqua, con S_2C e con ClAg e precipitai con cloruro di platino; cristallizzai dall'acqua e all' analisi ebbi:

Gr. 0,1028 di cloroplatinato diedero gr. 0,0310 di platino.

Per 100 si ha:

		calcolato per $[(C_2H_5)_3SCl]_2PtCl_4$
Pt	30,15	30,07

Quì dunque il solfuro di amile non prende affatto parte alla reazione e l'unico prodotto è la trietilsolfina.

Nel liquido restante in causa probabilmente di una resinificazione del prodotto amilico non potei constatare il bisolfuro di etile.

Trasformazione del composto bibromurato
del solfuro di metile in solfina.

Il bromo reagisce direttamente sopra i solfuri alcoolici addizionandosi, come dissi in principio della presente Nota, e formando col solfuro di metile il composto $S\begin{matrix}(CH_3)_2\\ Br_2\end{matrix}$ descritto da Cahours [1].

[1] Memoria citata. — Il Patein (Bull. de la Soc. chimique. t. L, pag. 205, anno 1888) asserisce che anche per l'azioue dell'iodio sul solfuro di metile si ha un fortissimo sviluppo di calore, tanto da esigere che il miscuglio non sia effettuato senza certe precauzioni, e formazione del composto $(CH_3)_2SI_2$. Io non ho potuto constatare a freddo nessuna reazione dell'iodio sul solfuro di metile.

La reazione si fa aggiungendo goccia a goccia del bromo, fino a che se ne scioglie, a del $S(CH_3)_2$ con metà del suo volume d'acqua. La reazione è molto viva, il bromo si scolora e si ha in ultimo una massa gialla, cristallina.

Se però non si spinge la reazione fino a saturare tutto il solfuro di metile, ma si lascia quest' ultimo in eccesso, si può constatare che nelle acque madri, dalle quali cristallizza il prodotto di addizione, esistono piccolissime tracce di solfina.

Infatti, mentre il bromuro di solfuro di metile puro dopo trattato con ClAg non reagisce affatto con il cloruro di platino in soluzione alcoolico eterea, le acque madri invece, con un identico trattamento, danno un leggerissimo precipitato di cloroplatinato, che in causa della sua piccola quantità non potei analizzare; ma nel quale potei benissimo riconoscere le forme monometriche caratteristiche del cloroplatinato di trimetilsolfina.

La trasformazione poi del bromuro di solfuro di metile puro in solfina avviene molto facilmente ed in modo molto convincente scaldandolo per poche ore in tubo chiuso a 115-120^0 con solfuro di metile in eccesso.

La soluzione acquosa del prodotto della reazione fu al solito trattata con ClAg e precipitata con cloruro di platino, e il cloroplatinato cristallizzato dall' acqua; all' analisi ottenni i seguenti risultati:

Gr. 0,2355 di cloroplatinato diedero gr. 0,0811 di platino.

Per 100 dunque si ha:

	trovato	calcolato per $[(CH_3)_3SCl]_2PtCl_4$
Pt	34,43	34,58

La formazione delle solfine per azione diretta dell' iodio può avere una notevole importanza per spiegare il meccanismo di reazione delle solfine.

Infatti nella formazione delle solfine si osserva che l' innalzamento di temperatura, l'aggiunta di solventi neutri può far variare l'andamento della reazione tanto che mi successe di ottenere per esempio la trimetilsolfina dall' ioduro di etile e solfuro di metile; di avere la dimetiletilsolfina dall' ioduro di propile e solfuro di etilmetile ecc.

Questo fatto posto bene in rilievo da Klinger e Maassen [1] nelle loro importanti ricerche sull'argomento, venne riassunto nel dire che c'è una specie di tendenza al composto trimetilico.

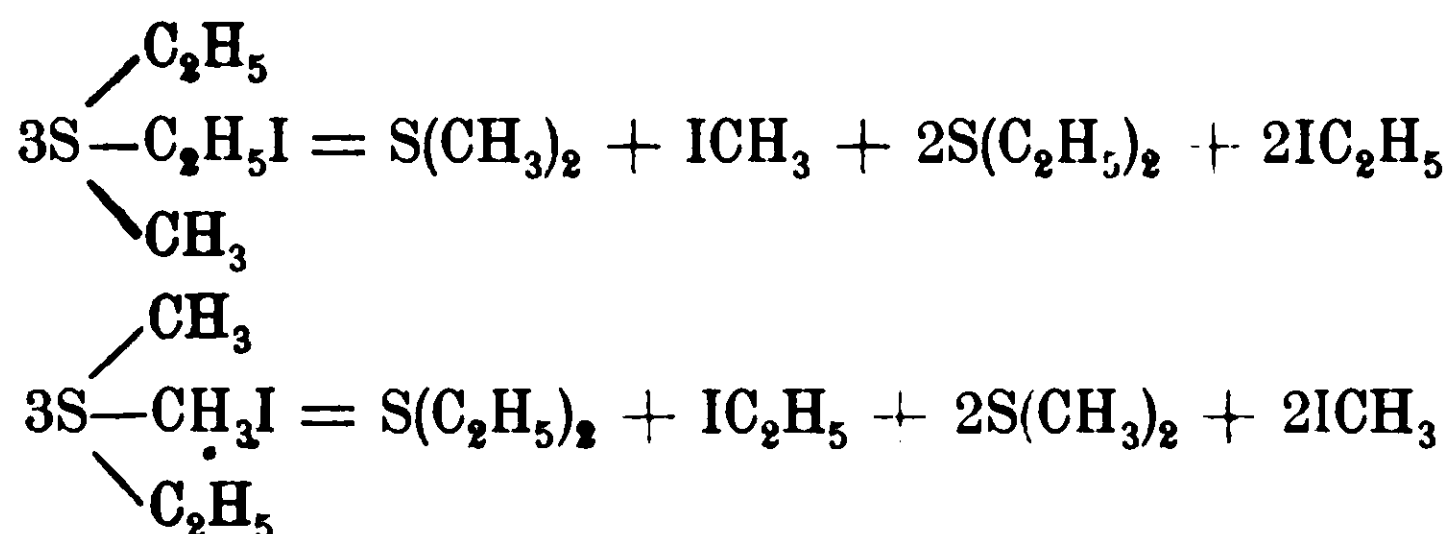
La spiegazione che essi ne danno si è la scomposizione di questi ioduri solfinici in ioduri alcoolici e solfuri diversi da quelli che li avevano generati; i quali ricomponendosi danno origine a solfine tutt'affatto diverse da quelle aspettate.

Così per esempio :

$$3S\begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5I \\ CH_3 \end{cases} = S(CH_3)_2 + ICH_3 + 2S(C_2H_5)_2 + 2IC_2H_5$$

$$3S\begin{cases} CH_3 \\ CH_3I \\ C_2H_5 \end{cases} = S(C_2H_5)_2 + IC_2H_5 + 2S(CH_3)_2 + 2ICH_3$$

e ricomponendosi danno :

$$S(C_2H_5)_2 + IC_2H_5 = S(C_2H_5)_3I$$
$$S(CH_3)_2 + ICH_3 = S(CH_3)_3I$$

Il fatto dunque che l'iodio solo può reagire direttamente sopra i solfuri alcoolici, introduce un altro elemento nella spiegazione del fenomeno; perchè l'iodio che si rende libero in queste reazioni è una quantità tutt' altro che trascurabile specialmente a caldo e se la reazione si prolunga per qualche giorno. In un caso e malgrado la presenza dell'acqua, dopo due giorni di riscaldamento mi raggiunse l'I per cento dell'iodio totale in reazione.

Da quanto ho esposto per il fatto che da un miscuglio di solfuro di etile e solfuro di amile si forma la trietilsolfina ; mentre da un miscuglio di solfuro di etile e solfuro di metile si forma la dimetiletil e la trimetilsolfina, io credo che piuttosto che una tendenza al composto trimetilico si debba dire che si formano a preferenza quelle solfine che contengono un numero minore d'atomi di carbonio.

Padova. Istituto di Chimica dell'Università. Marzo 1892.

(1) Memoria citata, pag. 251.

Sopra alcuni nuovi acidi iposolfonici;

di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 13 maggio 1892*).

Gli acidi alchiliposolfonici od alchiltiosolforici della formola generale C^nH^{2n-1}—S—SO^3H furono già soggetto di studio a Bunte [1], Spring [2] e Spring e Legras [3].

In seguito sono stati utilizzati per la preparazione dei mercaptoli e dei mercaptali per ottenere il solfonal ed analoghi solfoni, come da brevetto Bayer und Co DRP, 46333 [4].

Nell' ultimo lavoro di Spring e Legras, si legge come questi autori abbiano tentato in diverse maniere la reazione fra l'iposolfito di sodio ed i seguenti corpi: Cloroformio —jodoformio—tetracloruro di carbonio, cloruro di etilidene, ortobromuro di propile, joduro di essile, joduro di isopropile ed allile.

I primi sei corpi o non reagirono o fornirono intricati prodotti di decomposizione; i due ultimi reagirono lentamente e condussero alla formazione di bisolfuro di allile ed isopropile, solfato di sodio ed anidride solforosa.

I precitati autori ammettono che questi bisolfuri sieno il prodotto della decomposizione dei rispettivi acidi iposolfonici che al momento della loro formazione si sdoppiano nei corpi sopra indicati. Tra le varie conclusioni che traggono dalle loro esperienze ammettono che sono capaci di esistere solamente quegli acidi iposolfonici in cui il gruppo organico è primario e saturo.

In una nota precedente io dimostrai come per azione di una soluzione alcoolica di cloruro di benzile su di una acquosa di iposolfito di sodio riuscissi ad ottenere il corrispondente benziliposolfonato sodico.

Mescolando invece direttamente il solo cloruro di benzile con la soluzione di iposolfito, o non si ha reazione se si riscalda sotto 100^0, o si ottengono i prodotti di decomposizione del benziliposolfonato sodico se si porta il miscuglio all'ebollizione.

(1) Ber., **7**, 6460.
(2) Idem. **7**, 1162.
(3) Idem **15**, 1938.
(4) Idem **22**, c. 115.

L'aggiunta di alcool ponendo forse in più intimo contatto l'insolubile cloruro con la soluzione di iposolfito, agevola ed abbassa la temperatura a cui avviene la reazione.

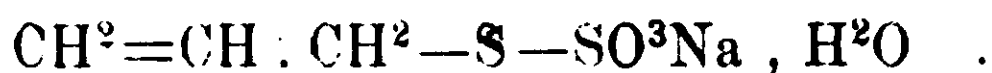
Mettendomi in queste condizioni ho ripreso le esperienze di Spring e Legras per verificare se realmente non potessero esistere gli acidi iposolfonici a gruppo organico secondario e non saturo.

Ho esperimentato sul cloruro di allile e di isopropile, piuttosto che sullo ioduro, poichè la separazione del cloruro di sodio che dovrebbe formarsi nella reazione, è più agevole di quello che sia per lo ioduro. In tali condizioni sono riuscito ad ottenere e separare i rispettivi allil- ed isopropiliposolfonati di sodio.

Di simili composti si conoscevano solamente quelli della formola $C^nH^{2n-1}S-SO^3H$ ed alcuni altri ottenuti da Bernthsen (1), in uno studio sul bleu di metilene, per l'introduzione del gruppo $-S-SO^3H$ nel nucleo aromatico di alcune paradiammine.

Io ho cercato di estendere la reazione per stabilire a quali altri gruppi si potesse applicare la reazione. Ho esperimentato perciò l'azione dell'iposolfito di Na sul cloruro di etilene, sulla cloridrina del glicol, sull'acido ed etere monocloroacetico ed infine sul cloruro di picrile. Per le prime quattro sostanze sono riuscito a preparare i sali dei rispettivi acidi iposolfonici; per l'ultima non ho potuto solamente separare che dei prodotti di decomposizione.

Alliliposolfonato di sodio.

$$CH^2{=}CH \,.\, CH^2-S-SO^3Na \,,\ H^2O$$

Quantità equimolecolari di iposolfito di Na e cloruro di allile furono poste a reagire nelle seguenti condizioni.

L'iposolfito fu disciolto in circa il doppio del suo peso di acqua, ed il cloruro di allile in una quantità di alcool all'incirca eguale alla metà dell'acqua impiegata per sciogliere l'iposolfito. Il miscuglio fu riscaldato in un apparecchio a ricadere posto sul bagno maria a dolce temperatura per circa 4-5 ore. Trascorso questo tempo il liquido fu versato in larghi piatti di vetro ed evaporato ad una temperatura non superiore ai 50°. La massa solida otte-

(1) Ann., t. 257, 197.

nuta fu ripresa con alcool caldo che per evaporazione e raffreddamento fornì una sostanza cristallina che fu depurata per successive cristallizzazioni.

L' analisi completa di questa sostanza seccata all' aria fornì le cifre seguenti :

Gr. 0,3561 di sostanza dettero gr. 0,2414 di CO^2 e gr. 0,1176 di H^2O.

Gr. 0,2155 hanno dato gr. 0,5146 di SO^4Ba.

Gr. 0,3289 fornirono gr. 0,1204 di SO^4Na^2.

Da cui :

	rovato	%	calcolato
C	18,48		18,55
H	3,67		3,60
S	32,86		32,98
Na	11,86		11,85

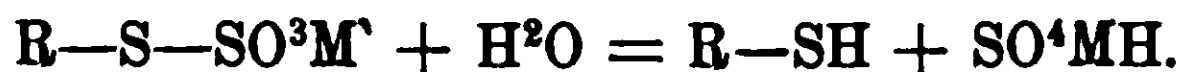
La diretta determinazione dell' acqua di cristallizzazione non si è potuta fare stante che la sostanza si decompone facilmente per il riscaldamento.

Le cifre fornite dall' analisi non lasciano dubitare che si tratti dell'alliliposolfonato sodico che si presenta in belle laminette lucenti solubilissime nell'acqua e nell'alcool caldo.

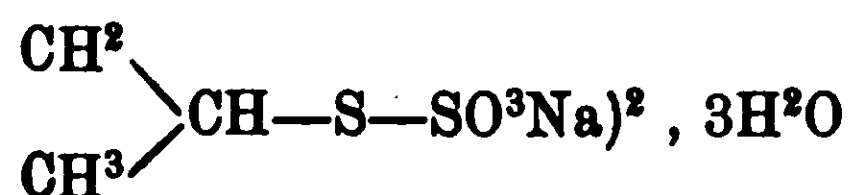
Le soluzioni acquose si decompongono per l'ebollizione.

Per aggiunta di acido cloridrico e susseguente ebollizione si separa un olio bollente a circa 90° e che possiede tutti i caratteri dell' allilmercaptan.

Questa decomposizione è caratteristica e comune a tutti gli acidi iposolfonici; essa avviene secondo la seguente equazione :

$$R—S—SO^3M' + H^2O = R—SH + SO^4MH.$$

Le soluzioni acquose della sostanza in discorso danno un precipitato bianco per l'aggiunta di nitrato di argento e cloruro mercurico.

Isopropiliposolfonato sodico.

$$\left(\begin{matrix} CH^2 \\ CH^3 \end{matrix}\right\rangle CH—S—SO^3Na)^2 , 3H^2O$$

Questo composto fu preparato analogameute al precedente partendo dal cloruro di isopropile.

Si presenta anche esso in laminette lucenti solubilissime in alcool ed acqua. La sua soluzione acquosa si decompone ancor più facilmente della precedente, precipita in bianco con nitrato di argento e cloruro mercurico.

L'analisi dette le cifre seguenti:

Gr. 0,3004 di sostanza fornirono gr. 0,1918 di CO^2 e gr. 0,1749 di H^2O.

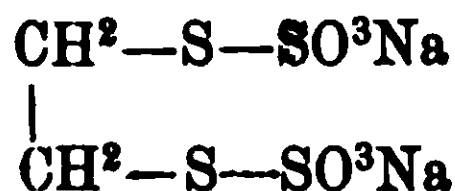
Gr. 0,216 di sostanza dettero gr. 0,4916 di SO^4Ba.

Gr. 0,4431 di sostanza dettero gr. 0,1526 di SO^4Na^2.

Da cui:

	trovato	%	calcolato
C	17,42		17,58
H	6,47		6,34
S	31,30		31,21
Na	11,16		11,21

Etileniposolfonato di sodio.

$$\begin{matrix} CH^2—S—SO^3Na \\ | \\ CH^2—S—SO^3Na \end{matrix}$$

È stato ottenuto come i precedenti impiegando due molecole di iposolfito per una di cloruro di etilene.

Il prodotto della reazione portato a secchezza a debole temperatura e ripreso con alcool bollente fornisce delle pagliette cristalline solubilissime in acqua, poco nell' alcool freddo, molto nel bollente.

All'analisi si ottonnero i numeri seguenti:

Gr. 0,62 di sostanza dettero gr. 0,1846 di CO^2 e gr. 0,0771 d'H^2O.

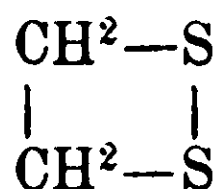
Gr. 0,3182 di sostanza dettero gr. 0,9939 di SO^4Ba.

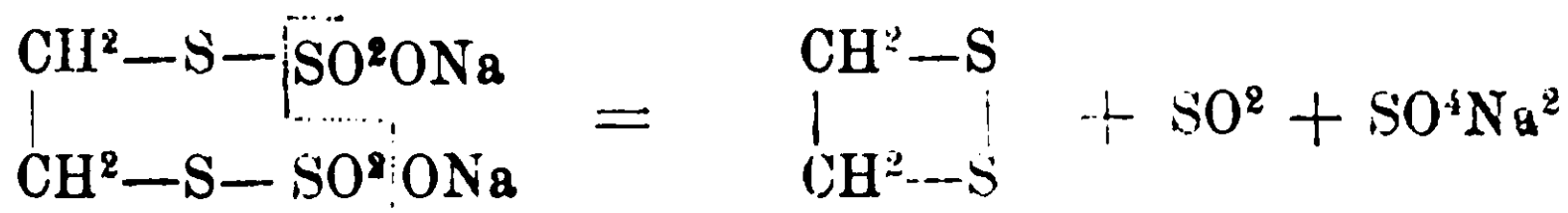
Gr. 0,315 di sostanza dettero gr. 0,150 di SO^4Na^2.

	trovato	%	calcolato
C	8,12		8,05
H	1,38		1,34
S	42,91		42,95
Na	15,41		15,43

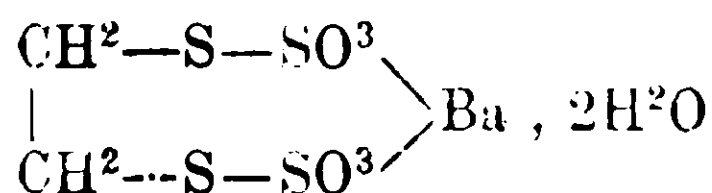
La soluzione acquosa precipita con cloruro mercurico e nitrato di argento; la soluzione concentratissima dà anche un precipitato bianco con cloruro di bario.

Era a supporsi che per la distillazione secca dell' etileniposolfonato sodico si dovesse ottenere un bisolfuro di etilene della formola

$$\begin{array}{l} CH^2-S \\ | \quad\;\; | \\ CH^2-S \end{array}$$

in conformità alla decomposizione che queste sostanze subiscono a secco per azione del calore, ossia

$$\begin{array}{l} CH^2-S-SO^2ONa \\ | \\ CH^2-S-SO^2ONa \end{array} = \begin{array}{l} CH^2-S \\ | \quad\;\; | \\ CH^2-S \end{array} + SO^2 + SO^4Na^2$$

Però anche dopo diversi tentativi non si ebbero risultati sod-disfacenti e non si potè ricavare alcuna sostanza che presentasse caratteri ben definiti e che all'analisi desse risultati fra loro concordanti.

Etileniposolfonato di Bario.

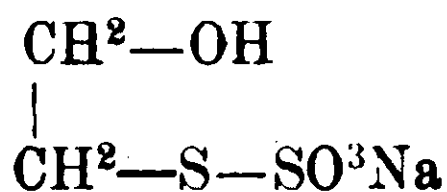
$$\begin{array}{l} CH^2-S-SO^3 \\ | \\ CH^2-S-SO^3 \end{array} \Big> Ba \text{ , } 2H^2O$$

Si produce agevolmente mescolando quantità equimolecolari del precedente sale di Na e cloruro di bario in soluzioni molto concentrate e leggermente calde. Si forma un precipitato bianco che aumenta con il raffreddarsi della soluzione.

Il precipitato raccolto e ridisciolto in acqua calda fornisce o dei belli e lunghi aghi splendenti o larghe lamine lucenti che all' analisi fornirono per il metallo i numeri seguenti :

Gr. 0,369 di sostanza dettero 0,202 di SO^4Ba.

	trovato	%	calcolato
Ba	32,196		32,235

Ossietiliposolfonato di sodio.
(Ipoisetionato di Na)

$$\begin{array}{l} CH^2{-}OH \\ | \\ CH^2{-}S{-}SO^3Na \end{array}$$

Questo sale analogamente all' isetionato di Na è stato ottenuto dalla reazione fra l' iposolfito e la cloridrina del glicol ponendosi sempre nelle condizioni sopra descritte.

È solubilissimo nell'acqua, molto solubile in alcool caldo da cui per raffreddamento si separa in piccoli aghi splendenti.

All'analisi si ottennero i seguenti dati :
Gr. 0,512 di sostanza dettero gr. 0,2512 di CO^2 e gr. 0,1295 d'H^2O.
Gr. 0,3422 di sostanza dettero gr. 0,8825 di SO^4Ba.
Gr. 0,4301 di sostanza dettero gr. 0,1691 di SO^4Na^2.

	trovato	%	calcolato
C	13,38		13,33
H	2,81		2,77
S	35,47		35,55
Na	12,74		12,77

Le soluzioni acquose all' ebollizione si decompongono meno facilmente che le precedenti e precipitano in bianco con cloruro mercurico. Con nitrato di argento a freddo non si ha alcun precipitato; basta però riscaldare leggermente perchè nel liquido incomincino a formarsi delle laminette cristalline lucentissime che in breve aumentano rapidamente. Esse sono formate dal sale di argento poichè una determinazione del metallo fornì i numeri seguenti [1] :

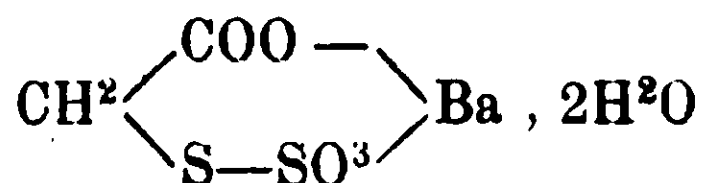
[1] Piuttosto che determinare l' argento per calcinazione ho preferito determinarlo sotto forma di cloruro per evitare la possibile formazione di solfuro o solfato di argento.

Gr. 0,416 di sostanza dettero gr. 0,2249 di ClAg.

	trovato	%	calcolato
Ag	40,71		40,75

Questo sale è insolubile in acqua, alla luce annerisce come pure nell'oscurità dopo qualche tempo.

Acetoiposolfonato di Bario.

$$CH^2\begin{cases} COO- \\ S-SO^3- \end{cases}Ba\ ,\ 2H^2O$$

L'acido monocloroacetico reagisce anche esso facilmente con l'iposolfito di sodio.

Soluzioni equimolecolari di iposolfito ed acido cloroacetico neutralizzato con carbonato di sodio furono riscaldati a bagno maria per parecchie ore. Il liquido fu evaporato sino a consistenza sciropposa e separato dai cristalli di cloruro di sodio che si erano deposti e lasciato a sè.

Dopo qualche tempo non avendo fornito neanche una minima traccia di cristalli fu evaporato sino a siccità e ripreso con alcool bollente. La sostanza però essendo completamente insolubile in alcool fu ridisciolta in acqua calda e trattata con una soluzione concentrata e calda di cloruro di bario. Immediatamente si formò un forte intorbidamento dovuto ad iposolfito di bario prodotto dall'iposolfito di sodio che non era completamente entrato in reazione col cloroacetato di Na. Filtrai a caldo ed il filtrato per raffreddamento depose delle croste cristalline. Ridisciolsi in acqua e con parecchie cristallizzazioni ottenni un sale di Bario perfettamente puro che all' analisi fornì i seguenti numeri :

Da gr. 0,511 di sostanza seccata all'aria si ebbe gr. 0,1296 di CO^2 e gr. 0,0823 di H^2O.

Da gr. 0,4021 di sostanza nelle stesse condizioni si ebbe gr. 0,2728 di SO^4Ba.

Gr. 0,3815 scaldati da 120-130° perdettero gr. 0,042 di H^2O.

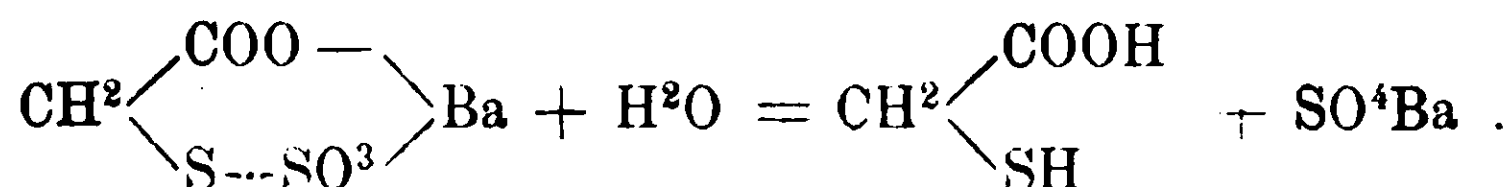
Gr. 0,3395 di sostanza anidra fornirono gr. 0,2575 di SO^4Ba,

Da cui si ha:

	trovato		%	calcolato
	Sost. idrata	Sost. anidra	$CH^2\langle^{COO-}_{S-SO^3}\rangle Ba,H^2O$	$CH^2\langle^{COO-}_{S-SO^3}\rangle Ba$
C	6,92	—	6,99	—
H	1,79	—	1,74	—
Ba	39,91	44.59	39,94	44,62
H^2O	11,009	—	10,49	—

Questo sale è poco solubile nell'acqua fredda assai nella calda. È abbastanza stabile poichè le soluzioni acquose anche per una ebollizione prolungato si decompongono lentamente. Riscaldato a secco incomincia a imbrunire a 150° e si decompone profondamente a circa 180°.

Subisce facilmente con HCl la decomposizione caratteristica degli acidi iposolfonici con formazione di acido tioglicolico secondo la seguente equazione:

$$CH^2\langle^{COO-}_{S-SO^3}\rangle Ba + H^2O = CH^2\langle^{COOH}_{SH} + SO^4Ba .$$

La decomposizione avviene rapidamente. Separai per filtrazione il solfato di Ba e dibattei il liquido con etere. Il residuo etereo era una sostanza oleosa che fu disciolta in acqua. La soluzione era fortemente acida e con il cloruro ferrico dava la caratteristica reazione dell'acido tioglicolico, colorandosi in bleu indaco che passava al rosso per aggiunta di ammoniaca [1].

Acetoiposolfonato sodico.

Fu ottenuto per doppia decomposizione fra il sale di bario ed il solfato sodico.

È deliquescentissimo ed incristallizzabile. Nella campana ad acido solforico non si solidifica, ma si mantiene sotto l'aspetto di un

(1) Andreasch. Ber., 1491.—1880.

densissimo sciroppo. Posto in stufa a 100° si converte in una massa bianca amorfa che in breve all'ordinaria temperatura ridiventa liquida.

Il *sale di potassio* fu ottenuto come il precedente e posto in campana ad acido solforico.

Si ottiene una massa formata dall' agglomerazione di minuti aghi solubilissimi in acqua ed inalterabili all'aria.

Una determinazione del metallo fornì le cifre seguenti:

Gr. 0,5613 di sostanza dettero gr. 0,394 di SO^4K^2.

	trovato %	calcolato per $CH^2\langle {}^{COOK}_{S-SO^3K}$
K	31,51	31,45

Il *sale di argento* è un precipitato bianco che si forma mescolando le soluzioni del sale di bario con nitrato di argento.

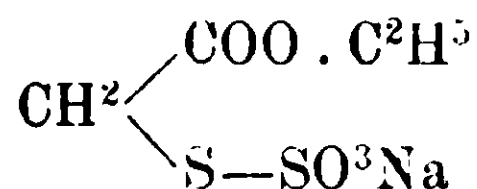
Ingiallisce leggermente alla luce ed anche dopo molto tempo nell'oscurità.

All'analisi si ebbe:

Gr. 0,491 di sostanza diedero gr. 0,363 di AgCl.

	trovato %	calcolato per $CH^2\langle {}^{COOAg}_{S-SO_3Ag}$
Ag	55,64	55,72

Acetoiposolfonato etilsodico.

$$CH^2\langle {}^{COO\,.\,C^2H^5}_{S-SO^3Na}$$

È stato ottenuto riscaldando a bagno maria per circa uu' ora 24 gr. di etere monocloroacetico disciolti in 50 di alcool con 50 gr. di iposolfito in 80 di acqua.

Il liquido fu evaporato a una temperatura inferiore a 70° poichè oltre questo limite si aveva una rapida decomposizione. La massa

solida disciolta in alcool bollente fornì dei bellissimi cristalli dall'apparenza rombica.

L'analisi dette le cifre seguenti:

Gr. 0,3208 di sostanza dettero 0,2553 di CO^2 e gr. 0,0918 d'H^2O.

Gr. 0,2361 di sostanza dettero gr. 0,4924 di SO^4Ba.

Gr. 0,802 di sostanza dettero gr. 0,255 di SO^4Na^2.

	trovato	%	calcolato
C	21,71		21,62
H	3,18		3,15
S	28,68		28,82
Na	10,30		10,36

Questo sale è solubilissimo nell'acqua, assai nell'alcool.

Precipita con cloruro mercurico sotto forma di una polvere bianca. Il nitrato di argento produce nelle soluzioni un precipitato bianco, leggermente solubile in acqua, che in presenza di ammoniaca imbrunisce e dopo qualche tempo diventa completamente nero.

L'acetoiposolfonato etilsodico distillato a secco si decompone in anidride solforosa, solfato di sodio ed in un olio che fu riconosciuto identico all'etere etilico dell'acido ditioglicolico ottenuto da Claesson ([1]).

Infatti distilla a circa 280^0 ed all'analisi si ebbero i seguenti numeri:

Gr. 0,4131 di sostanza dettero gr. 0,6234 di CO^2 e gr. 0,1599 di H^2O.

	trovato	%	calcolato per $CH^2COO-C^2H^5$ / S^2 / $CH^2-COO-C^2H^5$
C	41,16		41,02
H	4,30		4,27

I cristalli dell'acetoiposolfonato etilsodico furono gentilmente esaminati, nel laboratorio di Mineralogia di questa Università, dall'egregio Dott. G. Boeris che mi comunicò i dati seguenti:

([1]) Ber. **14**, 410.

" Sistema monoclino.

" Forme osservate : [001] [010] [110] [011] [$\bar{1}$11].

" Combinazioni notate :

" 1° (110) , (001).

" 2° (110) , (001) , ($\bar{1}$11).

" 3° (110) , (001) , (010) . ($\bar{1}$11) , (011).

" La prima combinazione si riscontra frequentemente, meno nu-
" merosi sono i cristalli che presentano la terza.

" Il cristalli sono biancastri e subtrasparenti, sempre alquanto
" compressi secondo la [001] che è la forma dominante.

" La [$\bar{1}$11] si presenta con facce poco estese, quelle della [010]
" invece sono ristrette in taluni individui ed in altri abbastanza
" sviluppate.

" Sono frequenti i geminati ad asse normale alla [001] : in essi
" a questa forma si associa solamente la [110].

" Secondo la [001] si ha sfaldatura perfetta e facile. „

Pavia. Laboratorio di Chimica Gen. della R. Università. Maggio 1892.

Nuovi studî sulla reazione tra l' acido nitrico ed i metalli ;

nota IVª di CLEMENTE MONTEMARTINI.

(*Giunta il 14 maggio 1892*).

In quest' ultima nota riferisco i risultati di esperienze eseguite col magnesio e col manganese, metalli che appartengono alla seconda sezione della classificazione di Thénard. Non studiai direttamente metalli della prima sezione potendomi per questi valere delle ricerche di Bloxam [1] che servono a confermare le leggi da me trovate.

Magnesio.

Il magnesio in lamine alla temperatura ordinaria reagisce molto vivacemente coll' acido nitrico, in modo che per soluzioni aventi

(1) Chemical News XX, pag. 11.

un certo grado di concentrazione non bastarono le precauzioni usate cogli altri metalli per impedire l' elevazione di temperatura nell'atto della soluzione. A fine di evitare tale inconveniente dovetti far reagire il metallo a piccole porzioni per volta aspettando prima di ogni nuova aggiunta di magnesio che l' acido ritornasse alla temperatura iniziale. Nelle esperienze poi fatte per la determinazione dei prodotti gasosi della reazione non potendo , per la forma degli apparecchi usati ricorrere a simile ripiego dovetti limitarmi ad eseguire solo ricerche per soluzioni abbastanza diluite, Ad onta di siffatta precauzione è quasi impossibile mantenere costanti le condizioni delle esperienze per soluzioni concentrate, e questa irregolarità appare dai dati riuniti nel seguente prospetto e riferentisi alla produzione dell' ammoniaca; essi, per le singole soluzioni non concordano così bene come quelli già ottenuti per altri metalli.

N. d'Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1		0,4745	0,01000	0,02108	
2	0, 10	0,4725	0,00886	0,01877	0,02145
3		0,4664	0,01142	0,02449	
4		0,8743	0,03987	0,04560	
5		0,8505	0,03906	0,04592	
6	0, 98	0,8875	0,04065	0,04581	0,04554
7		0,8986	0,04030	0,04484	
8		0,5081	0,02636	0,05187	
9	3, 82	0,4060	0,01756	0,04325	0,04946
10		0,5021	0,02675	0,05327	
11	8, 76	0,5148	0,02657	0,05161	0,04910
12		0,5025	0,02352	0,04680	

N. d' Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
13		0,4589	0,2068	0,04507	
14	15, 92	0,4329	0,02295	0,05302	0,05073
15		0,4329	0,02320	0,05359	
16		0,4492	0,02251	0,05678	
17	21, 00	0,4431	0,02394	0,05404	0,05553
18		0,4390	0,02487	0,05664	
19		0,4821	0,02636	0,05467	
20		0,4040	0,02295	0,05681	
21	30 ,05	0,4190	0,02458	0,05867	0,05744
22		0,4359	0,02526	0,05794	
23		0,4439	0,02501	0,05634	
24		0,4421	0,02657	0,06010	
25	38, 51	0,4400	0,02533	0,05756	0,05712
26		0,4592	0,02465	0,05369	
27		0,4371	0,02394	0,05478	
28	45, 40	0,4388	0,02487	0,05667	0,05647
29		0,4516	0,02558	0,05663	
30		0,4451	0,02572	0,05779	
31	54, 00	0,4521	0,01823	0,04033	0,04070
32		0,5139	0,02111	0,04107	
33		0,4632	0,01472	0,03178	
34	70, 00	0,4591	0,01873	0,04080	0,03688
35		0,4531	0,01724	0,03805	

Dall' esame di questo quadro risulta che il magnesio relativamente alla produzione di ammoniaca si comporta come lo zinco. La quantità di ammoniaca prodotta da un grammo di magnesio, al crescere della concentrazione dell' acido nitrico, cresce sulle prime molto rapidamente, poi più lentamente finchè pare raggiunga un massimo per una soluzione contenente il 40 per cento circa di acido. Il decremento che tien dietro al massimo è molto rapido.

Il magnesio si distingue non solo dallo zinco ma anche da tutti gli altri metalli fin quì studiati pei prodotti gasosi che si hanno dalla sua reazione coll'acido nitrico.

L'analisi dei gas che si svolgono rivelò la presenza dell'idrogeno ed in tale quantità che, per la soluzione al 13 per cento, essi, quando sieno liberati dal biossido d' azoto (1), costituiscono una miscela che esplode per la scintilla elettrica.

Le esperienze per la determinazione dei prodotti di riduzione diversi dall'ammoniaca furono eseguite alla temperatura di 15^0 e per la sola soluzione di acido nitrico avente il grado di concentrazione del 13 per cento. L' acido nitroso ed il biossido d' azoto non vennero determinati nelle stesse esperienze che servirono per gli altri prodotti; comincio dal riportare i risultati che riguardano questi due composti.

N. d' Esp.	Mg	NO trovato	NO riferito a un 1 gr. di Mg		HNO_2	
			peso	volume	trovato	riferito ad 1 gr. di Mg
36	0, 5304	0, 0640	0, 1207	89,85	0,05277	0,09949
37	0, 5329	0, 0625	0, 1173	87,33	0,05418	0,10167
38	0, 5289	0, 0590	0, 1115	83,06	0,05276	0,09975
39	0, 5350	0, 0557	0, 1041	77,52	0,05000	0,09846
			0, 1134			0,09859

(1) Con soluzioni di acido nitrico aventi questa concentrazione non si ha, alla temperatura ordinaria, nè anidride nitrosa nè ipoazotide.

Questi risultati sono abbastanza soddisfacenti viste le difficoltà che si incontrano nel regolare la reazione.

Per ciò che riguarda gli altri gas la presenza dell' idrogeno fa sì che per essi più non sono validi i metodi d'analisi fin quì usati. Ho detto sopra che la miscela esplode per l'azione della scintilla elettrica, per cui mia prima cura fu di verificare se era in eccesso l' idrogeno od il protossido di azoto. Ottenni questo intento dividendo in due parti i gas che nella reazione studiata raccoglievo sul bagno di soda, e misurando le contrazioni che si avevano facendo scattare la scintilla nella prima parte lasciata inalterata e nella seconda parte dopo avervi aggiunte quantità di idrogeno tali da non oltrepassare il limite di combustione. Riferendo queste contrazioni all'intera miscela e trovandole eguali, arguii che nelle miscele studiate l' idrogeno deve essere in quantità maggiore del protossido d'azoto.

Quando dunque si volessero analizzare i gas (spogliati del biossido d'azoto) che si ottengono per l'azione dell'acido nitrico al 13 per cento sul magnesio, bisognerebbe dividere questi gas in due porzioni, cimentarne una colla scintilla e misurare la contrazione che si produce, aggiungere alla seconda porzione un'opportuna quantità di protossido d' azoto, fare scattare la scintilla e misurare questa nuova contrazione. La prima contrazione serve a dare il protossido d'azoto, la seconda serve invece a dare l'idrogeno, si può poi per differenza ricavare l'azoto.

Nelle esperienze i cui risultati riporto nel sottostante specchietto mi sono limitato a misurare la prima delle accennate contrazioni, e quindi in esso do il totale dei gas ottenuti, il protossido d'azoto, e la somma dell'idrogeno coll' azoto. Siccome le mie ricerche pei prodotti gasosi si limitano pel magnesio allo studio della sola soluzione di acido nitrico avente il grado di concentrazione del 13 per cento, ho creduto inutile eseguire l'analisi completa, cosa che avrei fatto se avessi studiata la variazione nella produzione dell'idrogeno in funzione della concentrazione dell'acido nitrico. Questi risultati poi sono più che sufficienti per le deduzioni teoriche che voglio fare.

N. d' Esp.	Mg	Gas ottenuti			Gas riferiti ad 1 gr. di Mg		
		totale	N_2O	H + N	totale	N_2O	H + N
40	0,5350	85,72	43,10	45,62	164,22	80,57	83,65
41	0,5319	89,09	39,92	49,17	167,50	75,05	92,45
42	0,5401	86,47	39,89	46,58	160,09	73,85	86,24
43	0,5381	85,51	39,62	45,89	158,92	77,25	81,67
44	0,5280	86,69	39,50	47,19	164,19	74,80	89,39
						76,30	86,68

I numeri che rappresentano il totale dei gas concordano fra di loro meglio di quelli che ne esprimono la composizione. Anche questo fatto va attribuito all'irregolarità colla quale si compie la reazione.

Manganese.

Il metallo venne preparato da Kahlbaum riducendo cloruro manganoso con magnesio impiegato in giusta proporzione per spostare il cloro.

L' analisi qualitativa mostrò che questo manganese è sufficientemente puro.

Riporto in questo quadro le esperienze eseguite alla temperatura di 15^0 per la determinazione dell'ammoniaca.

N. d'Esp.	HNO_3	P	NH_3	NH_3/P	M
1	1,50	0,4527	0,02026	0,04474	0,04682
2		0,4438	0,02009	0,04524	
3		0,4502	0,02224	0,04940	
4		0,4560	0,02185	0,04792	
5	27,5	0,4070	0,02072	0,05090	0,04950
6		0,4505	0,02182	0,04843	
7		0,4570	0,02189	0,04789	
8		0,4268	0,02167	0,05078	
9	70,0	0,5177	0,01571	0,03035	0,03155
10		0,5792	0,01838	0,03172	
11		0,5170	0,01820	0,03520	
12		0,5931	0,01717	0,02895	

Si ha, come al solito, un massimo nella produzione di ammoniaca per soluzioni di acido nitrico di media concentrazione.

Riguardo ai rimanenti prodotti di riduzione dell'acido nitrico bisogna mi limiti a semplici dati qualitativi riferentesi alla soluzione al 18 per cento, perchè i metodi usati sono inservibili in questo caso. — Infatti pei fenomeni che una soluzione di permanganato potassico presenta quando è posta in contatto di un sale manganoso anche in soluzione acida (e nelle mie esperienze si forma nitrato manganoso) si capisce che male si potrà cogliere il fine della reazione nella determinazione dell'acido nitroso col permanganato di potassio. Da alcune determinazioni fatte mi risulterebbe che l'acido nitroso è in piccolissima quantità; non sarebbe, a parità di peso dei metalli, neppure un terzo di quello che si genera col magnesio. Si capisce poi tale piccola produzione di acido nitroso dal non avere avute in queste esperienze che tenuissime porzioni di biossido d'azoto.

I gas poi che si raccolgono sul bagno di soda contengono idro-

geno, protossido d'azoto, azoto; l'idrogeno però è in tale preponderanza che la miscela più non esplode per l'azione della scintilla elettrica; un'esplosione si ha quando si aggiunge ossigeno. Si sarebbe potuto, con combustioni operate in presenza di nero di palladio con protossido d'azoto ed ossigeno aggiunti in grande eccesso eseguire l'analisi di questa miscela, ma le ragioni già addotte pel magnesio mi distolsero dal far ciò. — Mi basta notare che il *manganese,* oltre tutti i prodotti dati dallo zinco, ferro, nickel, cobalto, ecc., *sviluppa nella sua reazione coll' acido nitrico anche dell' idrogeno.*

Sodio.

Per questo metallo non furono fatte esperienze; mi riferisco, come già dissi al principio di questa nota, alle esperienze qualitative di Bloxam, e quì riporto un brano della comunicazione da lui fatta all'editore del Chemical News [1]:

" Se il sodio è posto nell' acido nitrico al 57 per cento l' idro-
" geno brucia facilmente; ma questo fenomeno cessa se l' acido è
" diluito. Ho creduto interessante determinare la concentrazione
" rispondente a questo fatto, cosa che eseguii nel modo seguente:
" — Posi dell' acido concentrato in un cilindro tenuto in un vaso
" d'acqua; aggiunsi frammenti di sodio di eguale grandezza di-
" luendo sempre costantemente l' acido prima di ogni aggiunta di
" sodio..... Settantadue esperienze diedero per risultato che l'idro-
" geno cessa d'accendersi quando l' acido raggiunge la concentra-
" zione del 9 per cento. Il residuo contiene una piccola quantità
" di ammoniaca. "

Si ha quindi, anche in questo caso, ammoniaca ed idrogeno.

I metalli considerati in questa nota decompongono l' acqua a bassa temperatura ed anche all' ordinaria, e la produzione di ammoniaca che si ha per la loro azione sull' acido nitrico conferma la legge enunciata nella terza nota che, cioè, l' acqua entra nella reazione che origina i prodotti di riduzione dell' acido nitrico. Lo

(1) Vol. XX, pag. 11.

sviluppo di idrogeno è indizio della contemporaneità delle due azioni dell'acido e dell'acqua esercitate sul metallo; pel sodio prepondera con certe diluizioni l'azione dell'acqua.

Per il modo differente col quale si comportano, quando sono messi *in presenza di un grande eccesso di acido nitrico* avente un vario grado di concentrazione, i metalli possono essere classificati in tre gruppi.

Il primo comprende quei metalli che nella reazione generano solamente acido nitroso, biossido d'azoto, anidride nitrosa ed ipoazotide.

Appartengono al secondo quei metalli che oltre ai prodotti ora nominati, danno origine anche ad acido iponitroso , protossido di azoto, azoto ed ammoniaca.

I metalli del terzo gruppo oltre tutti i prodotti generati dai metalli dei due gruppi precedenti danno anche sviluppo di idrogeno.

I metalli del primo gruppo o non decompongono l' acqua o la decompongono solo ad elevatissime temperature; quelli del secondo decompongono l'acqua a temperature molto meno elevate, e finalmente quelli del terzo a temperature basse ed anche all'ordinaria. *Vi è quindi un nesso fra l'attitudine che i metalli possiedono a decomporre l' acqua e la natura dei prodotti che si hanno dalla loro reazione con acido nitrico di varia concentrazione ed impiegato in grande eccesso.* — Questa relazione conferma l'ipotesi che in alcuni casi l' acqua prende parte alla reazione tra l' acido nitrico ed i metalli come ho dimostrato direttamente nella mia memoria relativa all'azione dell'acido nitrico sullo zinco ([1]).

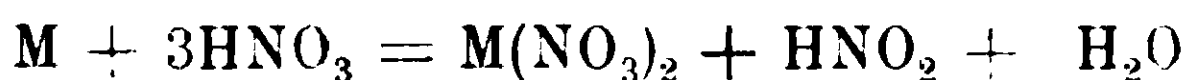
Nello stesso modo che sarebbe difficile fissare con precisione dove comincerebbe e dove finirebbe un gruppo quando si volessero dividere i metalli in tre gruppi basandosi sulla facoltà di decomporre l'acqua, così è quì pure difficile fissare assolutamente i limiti dei tre gruppi sopra accennati. Per metalli che al pari dell'argento

([1]) Mem. R. Acc. Sc. di Torino, vol. XLII, serie II; oppure Gazzetta chimica **22**, I, 277.

non decompongono l' acqua la reazione è prodotta dal solo acido nitrico. Scendendo ad altri metalli più facilmente ossidabili l'acqua comincia a reagire, lo mostrano le tracce di gas trovate pel rame e l'antimonio sul bagno di soda, e le tracce di ammoniaca date dal piombo. L'intervento dell' acqua va in seguito man mano accentuandosi; pei metalli alcalino-terrosi si ha idrogeno, e finalmente pei metalli alcalini l'azione dell'acqua ha di molto spostata quella dell'acido nitrico.

Ammettendo dunque *che l'acido nitrico agisce non nel senso di sostituire direttamente il proprio idrogeno col metallo, ma semplicemente come ossidante e che l'acqua prende parte in alcuni casi alla reazione,* sorge la questione: come deve essere rappresentata la reazione?

Per la molteplicità dei prodotti che i singoli metalli generano, pel variare questi prodotti (in qualità e quantità) col variare della concentrazione dell' acido, è evidente che non si può parlare di un'equazione unica per ogni metallo. Pei metalli che non decompongono l'acqua, se con M si indica un metallo bivalente, ho proposto le due:

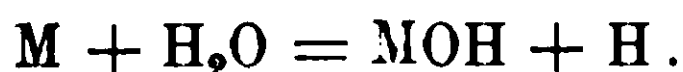
$$M + 3HNO_3 = M(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O$$
$$M + 4HNO_3 = M(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

La prima di queste vale per soluzioni diluite, la seconda per soluzioni concentrate; per alcune soluzioni poi le due reazioni si verificano contemporaneamente. A queste equazioni bisognerebbe aggiungere l'altra;

$$2M + 6HNO_3 = 2M(NO_3)_2 + N_2O_3 + 3H_2O$$

per spiegare la formazione dell' anidride nitrosa; e questa terza equazione non si verifica mai sola ma sempre contemporaneamente ad una delle due prime ed anche ad entrambe.

Coi metalli pei quali si ha l'intervento dell' acqua, per rappresentare la reazione si ha un sistema complesso di equazioni, i cui primi membri sarebbero dati da M, HNO_3, H_2O con coefficienti varii, e nel secondo membro si avrebbe $M(NO_3)_2$ ed uno dei qualunque prodotti di riduzione dell'acido nitrico. Nel caso dei metalli

alcalini (ponendo M come simbolo di metallo monovalente) bisognerebbe aggiungere la reazione:

$$M + H_2O = MOH + H.$$

Questo complesso sistema di equazioni si semplifica in realtà per essere i più dei prodotti gasosi derivanti da reazioni secondarie (come dimostrai varie volte nel corso di queste ricerche) e non da reazione tra M, HNO_3, H_2O.

Chiudo la serie dei miei lavori sull'azione esercitata dall' acido nitrico su' metalli, ricordando che in passato alcuni chimici, e specialmente Thénard e Kuhlmann, accennarono già l'intervento dell' acqua nella reazione tra i metalli e l' acido nitrico; ma questo intervento o non venne dimostrato, oppure fu spiegato in un modo diverso da quello da me sviluppato, e che io oso credere più conforme alla verità, avendolo desunto da una lunghissima serie di svariate determinazioni quantitative.

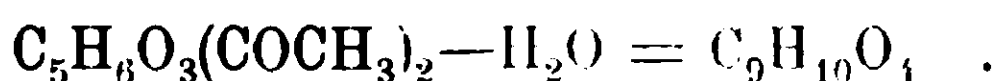
Torino, Laboratorio chimico della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri

Sul comportamento dell' acido deidrodiacetillevulinico rispetto alla fenilidrazina ed alla idrossilamina e sopra un nuovo derivato dell'acido deidrodiacetillevulinico;

nota di G. MAGNANINI e M. SCHEIDT.

(Giunta il 17 maggio 1892).

Col nome di acido deidrodiacetillevulinico venne, alcuni anni or sono, da uno di noi [1], descritta una sostanza la quale si forma allorquando l'acido levulinico viene riscaldato con cinque volte il proprio peso di anidride acetica, in tubi chiusi, alla temperatura di 200-210°. Questa sostanza, solida, fusibile a 151°,5—152°, corrisponde per la sua composizione a quella di un acido diacetillevulinico meno una molecola di acqua

$$C_5H_6O_3(COCH_3)_2 - H_2O = C_9H_{10}O_4 \quad .$$

[1] Vedi G. Magnanini in questa Gazzetta 1888.

ed è un acido monobasico, il quale, se venga riscaldato con un eccesso di ammoniaca, in tubi chiusi, a 100^0 e per qualche ora, si trasforma quantitativamente [1], con eliminazione di anidride carbonica, in un prodotto neutro, azotato, della formola $C_8H_{11}NO$, e di costituzione, come l'acido deidrodiacetillevulinico dal quale deriva, non ancora conosciuta.

Nella presente Nota noi descriviamo alcuni derivati dell'acido deidrodiacetillevulinico i quali si ottengono, in opportune condizioni, per l'azione della fenilidrazina e della idrossilamina. La formazione di queste nuove sostanze dimostra che l'acido deidrodiacetillevulinico contiene un gruppo chetonico nella molecola; questa ricerca porta quindi un primo contributo per la conoscenza della costituzione di questo interessante composto. Diamo inoltre notizia sopra un nuovo derivato che si ottiene per azione della aldeide benzoica sulla sostanza azotata $C_8H_{11}NO$; e siamo spinti alla pubblicazione di questo piccolo contributo per la partenza definitiva di uno di noi da Messina. Lo studio dell'acido deidrodiacetillevulinico verrà però proseguito in questo Laboratorio.

Acido deidrodiacetillevulinico.

A cagione delle difficoltà le quali si incontrano nel preparare notevoli quantità di questa sostanza secondo il processo da uno di noi [2] indicato, noi ci siamo rivolti a qualche fabbrica di prodotti chimici allo scopo di ottenere direttamente il prodotto resinoso che si forma nell'azione dell'acido levulinico colla anidride acetica. Diciamo subito che i primi risultati non furono per nulla soddisfacenti; qualche fabbrica ci inviò un prodotto resinoso dal quale non ci fu possibile estrarre traccia di acido deidrodiacetillevulinico. La fabbrica Trommsdorff in Erfurt è quella la quale ci ha fornito una discreta quantità di materiale, preparato in varie porzioni e con rendimenti, se non sempre costanti, tuttavia discretamente buoni.

Il riscaldamento dell'acido levulinico (cristallizzabile) con cinque

(1) Vedi G. Magnanini in questa Gazzetta 1889.

(2) Vedi Magnanini, Rendiconti della R. Acc. d. Linc., vol. IV, 477, 1° sem.

volte il proprio peso di anidride acetica, venne fatto [1] introducendo la mescolanza, ogni volta in ragione di 200 gr. di acido levulinico, in una autoclave di ferro, smaltata internamente, e provveduta di manometro; il liquido riempiva così circa la metà di tutto lo spazio disponibile. Il vaso ben chiuso col mezzo di un coperchio di ferro ed adattato ermeticamente mediante un disco di piombo e forti viti a pressione, venne immerso in un bagno di paraffina la cui temperatura si manteneva costante a circa 200° col mezzo di un termoregolatore, ed evitando di sorpassare la temperatura di 205°. Durante questo riscaldamento protratto per 10 ore consecutive, la temperatura veniva letta collocando il termometro in un tubo di ferro ripieno di mercurio ed immerso direttamente nel bagno riscaldato, accanto alla autoclave. La pressione osservata durante il riscaldamento nell'interno dell'apparecchio fu di circa 35 atmosfere.

Dal prodotto della reazione, inviatoci dalla fabbrica, dopo distillata l'anidride acetica e l'acido acetico nel vuoto, noi abbiamo estratto l'acido deidrodiacetillevulinico col mezzo dell'acqua bollente, purificando poi la sostanza ottenuta, per cristallizzazioni dall'alcool diluito. Nelle preparazioni bene riuscite il rendimento ascese anche al 10 % dell'acido levulinico impiegato.

Nelle seguenti righe si trovano alcune misure della conducibilità elettrica di soluzioni acquose dell'acido deidrodiacetillevulinico; come si vede, il comportamento di questa sostanza rispetto a quella proprietà fisica è quello di un vero acido., il cui coefficiente di affinità è, per ordine di grandezza, comparabile a quello dell'acido succinico [2].

Le determinazioni vennero fatte col noto metodo, servendoci del telefono e colla disposizione di apparecchio consigliata dall'Ostwald.

Sotto V si trovano in litri i volumi contenenti la grammimolecola dell'acido deidrodiacetillevulinico; la soluzione V = 265 corrisponde ad una soluzione satura a freddo, e la cui concentrazione

(1) Devo queste notizie alla cortesia dell'egregio sig. dott. A. Ehrenberg, chimico presso la fabbrica Trommsdorff. G. M.

(2) Vedi Zeitschrift f. phys. Chem. III, 282.

venne determinata titolando con acqua di barite e servendoci della fenolftaleina quale indicatore. Sotto μ_v si trovano le conducibilità elettriche molecolari trovate, e sotto 100 m., moltiplicati per 100, i valori, $m = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, dei quozienti delle conducibilità elettriche molecolari μ_v, corrispondenti ai volumi V, per la conducibilità $\mu_\infty = 352$ corrispondente ad un volume $V = \infty$. Sotto 100 k si trovano finalmente, moltiplicati per 100, i valori del coefficiente k, calcolati in base alla formula

$$k = \frac{m^2}{(1-m)\,V}$$

V	μ_v	100 m	100 k
265	44,0	12,5	0,00672
530	60,9	17,3	0,00682
1060	84,2	23,9	0,00707
2120	111	31,5	0,00682

100 k = 0,00682

La conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido deidrodiacetillevulinico non si conserva costante, ma diminuisce rapidamente; basta un riposo di 24 ore per determinare già una diminuizione del 10 % nel valore della conducibilità. Questo fatto proviene dalla decomposizione che l'acido subisce anche a temperatura ordinaria per effetto dell'acqua; questa decomposizione, più che a freddo, è molto maggiore alla temperatura di ebollizione; però essa non raggiunge un grado tale da impedire che non si possa convenientemente cristallizzare l'acido deidrodiacetillevulinico dall'acqua bollente.

Azione della idrossilamina sopra l'acido deidrodiacetillevulinico.

Vennero sciolti gr. 1 di acido deidrodiacetillevulinico con gr. 0,70 di cloridrato di idrossilamina e gr. 1,50 di carbonato sodico secco in 28 gr. di acqua, abbandonando poi a sè la soluzione per lo spazio di 24 ore, alla temperatura dell' ambiente. Al liquido venne in seguito aggiunto un eccesso di acido cloridrico il quale precipitò una nuova sostanza acida, che venne ripetutamente cristallizzata

dall'alcool assoluto bollente. Si ottennero così degli aghetti bianchissimi i quali fondevano costantemente, decomponendosi, a 198-199°, e che, seccati nel vuoto, diedero all'analisi numeri concordanti colla composizione chimica di una ossima dell' acido deidrodiacetillevulinico.

I. gr. 0,1773 di sostanza dettero gr. 0,3587 di CO_2 e gr. 0,0945 di H_2O.

II. gr. 0,1462 di sostanza svolsero cc. 9,2 di azoto misurati alla pressione di 754 mm. di mercurio ed alla temperatura di 14°.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	per $C_9H_{11}NO_4$
C	55,17	—	54,82
H	5,92	—	5,58
N	—	7,34	7,11

La nuova sostanza ha funzione acida, ed è solubile a freddo nel carbonato sodico; trattandone una soluzione ammoniacale neutra con nitrato di argento si ottiene un precipitato bianco abbastanza stabile del sale argentico, ed il quale contiene un solo atomo di argento nella molecola. L'ossima dell'acido deidrodiacetillevulinico è insolubile nell' acqua, da cui viene facilmente decomposta per ebollizione; è molto solubile nell' alcool bollente e poco a freddo, e per ebollizione con alcool acquoso viene decomposta; è questa la ragione per la quale è mestieri cristallizzare la sostanza dall' alcool assoluto. È inoltre solubile nell' etere e poco solubile nel cloroformio a freddo; difficilmente solubile nel benzolo anche a caldo e nell'acido acetico.

Idrazone dell'acido deidrodiacetillevulinico.

L' idrazone dell' acido deidrodiacetillevulinico si forma immediatamente, e si separa sotto forma di precipitato, allorchè si mescolano soluzioni acetiche di fenilidrazina e di acido deidrodiacetillevulinico, a freddo. La reazione però in queste condizioni non è completa, ed occorre il riscaldamento.

Noi abbiamo riscaldato ogni volta per circa un quarto d' ora

a b. m. una mescolanza formata da 1 gr. di acido deidrodiacetillevulinico, con gr. 1,5 di fenilidrazina rettificata e 50 gr. di acido acetico acquoso, contenente il 30 % di acido acetico cristallizzabile. Si ottenne così un liquido rosso, nel quale nuotavano dei fiocchi gialli che vennero raccolti sul filtro. La nuova sostanza venne purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool assoluto, bollente. Si ottennero così degli aghetti filiformi molto leggeri e quasi perfettamente bianchi, i quali si decompongono costantemente a 185-187° e dettero all'analisi il seguente risultato:

I. gr. 0,2279 di sostanza dettero gr. 0,5504 di CO_2 e gr. 0,1243 di H_2O.

II. gr. 0,1435 di sostanza svolsero cc. 13,0 di azoto misurato alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 14°.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	per $C_{15}H_{16}N_2O_3$
C	65,86	—	66,18
H	6,05	—	5,88
N	—	10,64	10,29

L'idrazone dell'acido deidrodiacetillevulinico è una sostanza insolubile nell'acqua, dalla quale viene decomposta per ebollizione, poco solubile nel benzolo, più solubile nell'etere e molto solubile nell'alcool bollente. Si scioglie anche a freddo nelle soluzioni acquose di carbonato sodico con sviluppo di anidride carbonica. Come l'ossima corrispondente viene decomposta per ebollizione con alcool acquoso, motivo per cui l'idrazone dell'acido deidrodiacetillevulinico devé venire cristallizzato dall'alcool assoluto bollente, dove è poco solubile a freddo.

Noi abbiamo seguito il processo di decomposizione di questo idrazone, riscaldandone 1 gr. in tubo chiuso con 25 gr. di acqua, per lo spazio di 3-4 ore ed alla temperatura di 150-160°. La massa solida formata da aghi gialli, venne ripetutamente cristallizzata dall'alcool diluito bollente. Si ottennero così degli aghetti costantemente colorati in giallo, fusibili alla temperatura di 137°, insolubili nel carbonato di soda, ed i quali dettero all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1263 di sostanza svolsero cc. 13,5 di azoto misurati alla pressione di 747 mm. ed alla temperatura di 14°.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{16}N_2O$
N	12,36	12,28

Questo risultato dimostra dunque che, per azione dell'acqua, ha avuto luogo una eliminazione di anidride carbonica.

Tanto di questa nuova sostanza come dell'idrazone da cui essa deriva, noi abbiamo determinato il peso molecolare col metodo di Raoult servendoci dell'acido acetico come solvente ed usando dell'apparecchio di Beckmann.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

I. Per l' idrazone dell' acido deidrodiacetillevulinico: gr. 0,0943, sciolti in gr. 24,7 di acido acetico glaciale (soluzione satura), dettero un abbassamento di 0°,05 nel punto di congelamento del solvente; da cui si calcola il peso molecolare di 298, corrispondentemente alla formola

$$(C_{14}H_{15}N_2O—CO_2H)$$

che richiede un peso molecolare di 272.

II. gr. 0,1071 della sostanza $C_{14}H_{16}N_2O$ sciolti in 22,06 gr. di acido acetico glaciale, dettero un abbassamento di 0°,08, da cui si calcola il peso molecolare di 236 ; in una seconda determinazione gr. 0,2151 della medesima sostanza sciolta, nella stessa quantità di acido acetico, dettero un abbassamento di 0°,16, da cui risulta il peso molecolare di 238. Il peso molecolare corrispondente alla formola $C_{14}H_{16}N_2O$ è di 228.

Azione della fenilidrazina sopra l' acido deidrodiacetillevulinico a temperatura di 150-160°.

La seguente esperienza venne fatta per tentare di introdurre un secondo residuo di fenilidrazina nella molecola dell' acido deidrodiacetillevulinico. Sembra che questo non sia possibile, giacchè anche riscaldando a temperature più elevate (200°), non si ottiene che il composto $C_{14}H_{16}N_2O$.

Si riscaldarono gr. 1 di acido deidrodiacetillevulinico con gr. 1,5 di fenilidrazina, 2 gr. di acido acetico e 10 gr. di acqua, per 3-4 ore, in tubo chiuso alla temperatura di 150-160°. La massa solida nerastra risultante si purificò, sciogliendola ripetutamente nell' acido acetico e precipitandola con acqua; finalmente venne cristallizzata ripetutamente dall' alcool diluito. Si ottennero così dei cristalli colorati costantemente in giallo, fusibili a 137° senza decomposizione ed i quali hanno dato all'analisi il seguente risultato:

I. gr. 0,1367 di sostanza dettero gr. 0,3678 di CO_2 e gr. 0,0862 di H_2O.

II. gr. 0,1127 di sostanza svolsero cc. 11,8 di azoto misurati alla pressione di 764 mm. ed alla temperatura di 13°.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	per $C_{14}H_{16}N_2O$
C	73,46	—	73,69
H	7,00	—	7,01
N	—	12,44	12,28

Questa sostanza è evidentemente identica a quella ottenuta dall' idrazone dell' acido deidrodiacetillevulinico per eliminazione di anidride carbonica col mezzo dell'acqua. Abbandonandone soluzioni idroalcooliche alla evaporazione spontanea, abbiamo ottenuto dei cristalli bene sviluppati, i quali vennero studiati cristallograficamente dal prof. La-Valle di questa Università.

Ecco quanto l'egregio prof. ci ha comunicato:

Sistema cristallino: Monoclino.

$a : b : c = 3,4969 : 1 : 3,8391$

$\beta = 52^0,11'$.

Forme osservate costantemente.

[100], [110], [001], [$\bar{1}$01]

Angoli	Osservati		calcolati	n
	limiti	medie		
100 : 001	52°, 9′ : 52°,14′	52°,11′	*	4
100 : 110	70 , 2 : 70 ,10	70 , 6	*	6
100 : $10\bar{1}$	58 ,25 : 58 ,32	58 ,28	*	2
110 : $10\bar{1}$	79 ,43 : 79 ,45	79 ,44	79°,44′	4
110 : 101	—	77 ,59	77 ,57	1

I cristallini hanno colorazione giallo-zolfo, e si presentano allungati secondo l' asse z, e tabulari secondo (100). Per la loro piccolezza non è stato possibile sottoporli alle osservazioni ottiche.

Azione della aldeide benzoica sopra il derivato ammoniacale dell'acido deidrodiacetillevulinico.

Per azione della ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico in tubi chiusi a 100°, ottenne uno di noi, come è già stato detto qualche anno addietro una sostanza azotata fus. a 95° e formatasi secondo l'eguaglianza

$$C_9H_{10}O_4 + NH_3 = C_8H_{11}NO + H_2O + CO_2 \ .$$

Le analisi di questa nuova sostanza però diedero sempre per risultato una quantità di azoto superiore a quella richiesta dalla formula $C_8H_{11}NO$: invece di una percentuale di azoto eguale a 10,21 (calcolato), si ottennero, anche con preparati purificati in modi differenti, delle quantità di azoto oscillanti intorno ad una percentuale di 11.

In possesso di una maggiore quantità di materiale, noi abbiamo voluto ripetere ancora una volta una determinazione di azoto nella sostanza $C_8H_{11}NO$, tentando di eliminare l'eccesso di azoto contenuto (ammoniaca ?) col mezzo dell'acido cloridrico [1]. A tale scopo

[1] Vedi Lieben ed Haitinger nei Monatshefte f. Chemie, 1885, 285.

la sostanza fus. a 95^0 venne trattata con eccesso di acido cloridrico concentrato. Si ottenne così una massa solida bianca del cloridrato, il quale si arrossa per la ulteriore azione dell'acido cloridrico. Si aggiunse un difetto di alcali, e si estrasse la sostanza con etere. Cristallizzato ripetutamente dall'acqua il composto diede all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0,1078 di sostanza svilupparono cc. 10,1 di azoto misurati alla temperatura di 14^0 ed alla pressione di 756 mm. di mercurio.

In 100 parti :

	trovato
N	10,96

Come si vede, la sostanza dà luogo dunque ad un caso poco esplicabile di eccesso di azoto, la cui quantità trovata non è sufficientemente concordante con quella richiesta dalla formola $C_8H_{11}NO$; colla quale invece stanno in armonia l' analisi elementare ed il peso della molecola determinato da uno di noi due [1] col metodo di Raoult. Oltre al caso da uno di noi citato [2] nell'acido ammonchelidonico, vogliamo quì ricordare per analogia, che anche Hantzsch, a proposito delle sue sintesi fatte col mezzo dell'etere acetacetico, ha trovato nell' etere idrocollidindicarbonico [3], costantemente, all'incirca l'1 % di azoto in eccesso su quello richiesto dalla formula $C_{14}H_{21}NO_4$.

Per azione dell'aldeide benzoica sul composto $C_8H_{11}NO$ noi abbiamo ottenuto un prodotto di condensazione, per il quale le analisi conducono alla formola $C_{15}H_{15}NO$ ed il quale si forma per conseguenza secondo la seguente eguaglianza :

$$C_8H_{11}NO + C_6H_5 . CHO = C_{15}H_{15}NO + H_2O .$$

Per ottenere questa nuova sostanza si riscaldano gr. 1 del pro-

(1) Vedi G. Magnanini, in questa Gazzetta 1889.

(2) Luogo citato.

(3) Vedi Liebig's Annalen, 215, 9.

dotto azotato $C_8H_{11}NO$, con gr. 1 di aldeide benzoica e 15 cc. di una soluzione di potassa concentrata (1 : 2), in un apparecchio a ricadere. Si separa dopo poco tempo un olio scuro, pesante, il quale dopo una mezz'ora di ebollizione si raccoglie in masse cristalline di colore giallo-brunastro. La sostanza venne raccolta sul filtro, sciolta nell'alcool, e precipitata con acqua, con che si ottennero dei fiocchi gialli, i quali vennero cristallizzati dall'alcool diluito bollente. Il rendimento è quasi quantitativo.

Le analisi del nuovo composto diedero il seguente risultato:

I. gr. 0,1772 di sostanza dettero gr. 0,5205 di CO_2 e gr. 0,1087 di H_2O.

II. gr. 0,1929 di sostanza dettero cc. 10,95 di azoto misurati alla temperatura di 15^0 ed alla pressione di 759 mm. di mercurio.

In 100 parti:

	trovato		
	I.	II.	calcolato per $C_{15}H_{15}NO$
C	80,11	—	80,00
H	6,82	—	6,66
N	—	6,63	6,22

La nuova sostanza è completamente insolubile nell'acqua; facilmente solubile invece nell'alcool e nel cloroformio, meno solubile nell'acido acetico, e forma degli aghetti, costantemente colorati in giallo, i quali fondono esattamente a $208^0,5$. Ne abbiamo determinato anche il peso molecolare col metodo di Raoult, servendoci dell'acido acetico come solvente e dell'apparecchio di Beckmann.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

I. gr. 0,0767 di sostanza sciolti in 25,79 gr. di acido acetico glaciale, dettero un abbassamento di gradi $\Delta = 0^0,055$ nel punto di congelamento del solvente.

II. gr. 0,0720 di sostanza aggiunti alla soluzione prima ottenuta, dettero un abbassamento complessivo $\Delta = 0^0,11$.

Da cui risulta:

Peso molecol. trovato		
I.	II.	Peso molecol. calcolato per $C_{15}H_{15}NO$
208	203	225

Abbandonando soluzioni cloroformiche della nuova sostanza alla lenta evaporazione, si ottennero cristalli gialli abbastanza sviluppati, i quali vennero sottoposti a misure angolari dal prof. La-Valle di questa Università.

Ecco quanto, in proposito, l'egregio prof. ci ha comunicato:

I cristallini ottenuti sono misurati con grave difficoltà sia per la loro piccolezza, non raggiungendo essi dimensioni mai maggiori di mm. 1 a 2; sia per lo sviluppo irregolarissimo che essi presentavano sempre, sia infine per la irregolarità delle facce che al goniometro riflettevano immagini sbiadite e multiple.

Da un cristallino misurato, fra sei studiati parzialmente, si ebbero i seguenti risultati:

Sistema cristallino = Trimetrico.

Costanti $a : b : c = 2,33333 : 1 : 1,93009$

Forme e combinazioni osservate:

[100), [410], [010], [111].

Angoli	Misurati		n	Calcolati
	limiti	Medie		
100 : 410	29°,10′—30°, 8′	29°,45′	8	30°,15′
410 : 111	43 ,23 —44 ,54	44 , 5	6	43 ,30
100 : 111	68 ,20 —69 ,30	69 ,10	6	•
010 : 111	33 ,35 —34 ,10	33 ,55	4	•

I cristallini per lo più sono allungati nel senso dell' asse x, e terminati agli estremi di esso asse irregolarmente, e cioè da un lato con facce estese, dall' altro appena accennate. Predominante è la forma [111].

Fra [410] ed [111] vi sono delle facce curve, le quali non poterono venire determinate.

La sostanza azotata $C_8H_{11}NO$, ottenuta dall' acido deidrodiacetillevulinico per azione della ammoniaca, forma attualmente oggetto di studio in questo Laboratorio. Noi abbiamo trovato che essa dà, non solo un cloridrato poco solubile, ma ancora un cloroplatinato giallo, assai facilmente decomponibile. Alcune determinazioni di platino fatte sopra alcuni preparati ci diedero risultati oscillanti intorno al 19 $^0/_0$ di Pt contenuto. Per la facile decomponibilità non abbiamo ancora ottenuto questo sale allo stato di purezza; allorquando si cerca col riscaldamento di farlo cristallizzare, assume prontamente un colore scuro di caffè. La sostanza azotata $C_8H_{11}NO$ mostra una grande facilità a reagire col bromo, nei differenti solventi (acido acetico, cloroformio); si forma, accanto ad altri prodotti, principalmente un monobromoderivato, decomponibile verso 150^0, ma che non abbiamo ancora ottenuto allo stato di sufficiente purezza.

Noi abbiamo inoltre sperimentata la distillazione della medesima sostanza $C_8H_{11}NO$ sulla polvere di zinco, nella quale reazione si ottiene, come venne già osservato da uno di noi, un olio di proprietà pirroliche. Una quantità maggiore però della sostanza distilla inalterata; ovvero, aumentando la quantità di polvere di zinco, viene distrutta, cosicchè il rendimento in prodotto pirrolico è sempre piccolissimo.

Distillando invece con poca polvere di zinco il derivato che si ottiene dal composto $C_8H_{11}NO$ con idrossilamina ([1]) noi abbiamo ottenuto, con rendimento relativamente buono, un olio il quale è senza dubbio un omologo del pirrolo. Si resinifica all' aria, e per azione degli acidi minerali, colorandosi in rosso; i suoi vapori colorano assai intensamente in rosso un fuscello di legno di abete, umettato con acido cloridrico; questo olio è discretamente solubile nell'acqua anche a freddo e le soluzioni alcaline (soda) lo riprecipitano; il suo odore ricorda perfettamente quello degli omologhi del pirrolo, e le sue soluzioni acquose danno, trattate con una soluzione di sublimato di mercurio, un precipitato caseoso bianco.

Lo studio di questo omologo del pirrolo, importante per la conoscenza della costituzione dell'acido deidrodiacetillevulinico, verrà continuato.

Messina. Laboratorio di Chimica Generale. Marzo 1892.

([1]) Questo derivato intermedio, la cui formazione fu già accennata da uno di noi, deve essere ancora oggetto di studio.

Sul peso molecolare dei peptoni;

nota di G. CIAMICIAN e C. U. ZANETTI.

(*Giunta il 19 maggio 1892*).

Una interessante Memoria di C. Paal, contenuta dal 6° fascicolo dei Rendiconti della Società chimica tedesca di Berlino [1], che ci pervenne in questi giorni' c' induce a pubblicare i risultati preliminari di una ricerca intorno all'argomento indicato nel titolo di questa Nota.

Tutti gli studii fatti finora sui peptoni portano alla conchiusione, che queste sostanze sieno meno complesse dello proteine da cui derivano. La peptonizzazione è senza dubbio un processo di scissione idrolitica ed i prodotti, che successivamente si ottengono per azione degli acidi o dei fermenti proteolitici sulle albumine, formano una serie discendente, che conduce infine ad alcuni acidi amidati di nota costituzione chimica. I prodotti intermedii sarebbero per ordine discendente le acidalbumine, gli albumosi ed i peptoni. A noi pare assai probabile, che questi corpi sieno derivati polianidridici degli acidi amidati, che si ottengono quali prodotti finali nella scissione delle proteine. Il legame anidridico è una forma di concatenamento molecolare, che si riscontra molto frequentemente nei prodotti naturali assai complicati. Gli idrati di carbonio, che ora possono essere riguardati come materie zuccherine complesse, sono certamente derivati anidridici degli zuccheri semplici. Anche quì l' idrolisi conduce a termini intermedii, rappresentati ad esempio dalle varie specie di destrine, le quali finiscono col scindersi in materie zuccherine semplici, della forma $C_6H_{12}O_6$. Oltre gli idrati di carbonio, la natura ci offre nei glucosidi, nelle lecitine ed in altri corpi di origine vegetale ed animale molti esempii di sostanze di costituzione molto complessa, che sono formate dall'unione per legami anidridici di più molecole semplici e di nota costituzione.

Queste furono in genere le considerazioni che c' indussero ad

(1) " Ueber die Peptonsalze des Glutine. " Berl. Ber. **25**, pag. 1202.

incominciare uno studio sui peptoni. Prima di tutto ci sembrò necessario determinare il peso molecolare di questi corpi col metodo crioscopico, perchè il problema più importante doveva in tal modo ottenere una pronta soluzione. In seguito ai concètti ora esposti, il peso molecolare dei peptoni doveva risultare minore di quello delle proteine. Intanto uno dei termini di confronto era già conosciuto, perchè recentemente Sabanejew ed Alexandrow ([1]) determinarono, pure col metodo crioscopico del Raoult, il peso molecolare dell'albumina in soluzione acquosa. Essi hanno trovato una cifra assai elevata, in media 14200, ma che non supera di molto le supposizioni, che erano state fatt intorno alla grandezza molecolare delle proteine.

Noi abbiamo impiegato il peptone del commercio, ben sapendo che un simile prodotto non contiene soltanto i veri peptoni. Siccome però il nostro scopo era prima di tutto quello di ricercare se i prodotti della proteolisi fossero notevolmente più semplici delle materie proteiche primitive, non importava impiegare peptoni puri.

Noi abbiamo fatto le nostre esperienze con prodotti provenienti dalle fabbriche di E. Merck e G. Grübler. Le sostanze sciolte nell' acqua vennero liberate dalle proteine per trattamento con acido acetico e prussiato giallo ed indi precipitate frazionatamente con alcool. Il peptone così ottenuto fu sottoposto a nuova purificazione sciogliendolo nell'acqua e facendolo separare dal solvente per aggiunta d'alcool. Questo processo di precipitazione venne ripetuto una diecina di volte. Il prodotto ottenuto era quasi bianco e scevro di acido cloridrico. L'eliminazione del solvente si compie assai lentamente, e per renderla completa è necessario prolungare l'essiccamento nel vuoto sull' acido solforico quasi per due settimane.

La prima esperienza, eseguita col peptone d'albumina di Merck in soluzione acquosa, alla concentrazione alquanto elevata del 14 per cento, ci ha dato un peso molecolare di circa 500. Questo resultato ci sorprese assai, perchè, sebbene avessimo preveduto pei peptoni un peso molecolare minore di quello delle proteine, pure non ci eravamo aspettati di trovare una sì grande differenza. Le esperienze

([1]) Berl. Ber. 24, pag. 558 R.

fatte iu seguito, con un materiale più puro, ci dettero nnmeri un po' più elevati, come si rileva dalle seguenti determinazioni, ma che s'accostano al valore suaccennato.

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
3,08	0°,11	529
5,73	0 ,195	555

Queste cifre non segnano però il limite minimo per il peso molecolare dei peptoni. Il prodotto proveniente dalla fabbrica di Grübler ci ha dato numeri ancora più bassi:

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare
3,19	0°,19	317
6,73	0 ,37	344

Evidentemente il processo idrolitico in quest' ultimo caso è più avanzato.

Naturalmente noi pubblichiamo questi dati con la massima riserva e lo facciamo soltanto in seguito alla comparsa del bel lavoro di C. Paal. Egli trovò im media per il peptone della gelatina un peso molecolare di 300, ma ottenne come noi per preparati diversi, differenti valori. I pesi molecolari dei cloridrati dei peptoni di gelatina oscillano fra 524 e 278. Egli accenna inoltre, in una Nota, che il peptone d' albumina avrebbe, secondo le sue misure preliminari, un peso molecolare di 50-100 unità maggiore di quello dei peptoni di gelatina.

La gelatina poi ha, secondo lo stesso autore, un peso molecolare di circa 900-1000, determinato col metodo di Beckmann, mediante l' innalzamento del punto di ebollizione in soluzione acquosa. Il peso molecolare della gelatina, relativamente piccolo rispetto a quello dell' albumina, sta forse in relazione coi fatti trovati da Maly, secondo il quale la gelatina avrebbe i caratteri di un prodotto d'ossidazione delle vere proteine.

Per ultimo diremo che abbiamo preparato, partendo dal peptone di Grübler e seguendo le indicazioni di Ugo Schrötter [1], un de-

[1] Berl. Ber. 22, pag. 1950.

rivato benzoilico, il quale, in soluzione acetica, ci ha dato pesi molecolari che oscillano fra 500 e 600. In questo caso le determinazioni crioscopiche presentano speciali difficoltà, delle quali non abbiamo ancora potuto renderci conto esattamente.

Dalle esperienze di C. Paal e dalle nostre, risulta dunque con grande probabilità, che i peptoni sono sostanze relativamente semplici e noi pure riteniamo perciò che il loro studio potrà riuscire proficuo anche coi mezzi di cui la scienza attualmente dispone.

Bologna, 24 aprile 1892.

Commemorazione di A. W. von Hofmann;

per S. CANNIZZARO. [1]

Il prof. Augusto Guglielmo von Hofmann, di cui deploriamo la inaspettata morte, era non solo uno dei più illustri membri stranieri della nostra Accademia dei Lincei, ma altresì uno dei più caldi e sinceri amici del progresso politico e scientifico della Italia, che egli amò quanto la sua patria sin dalla prima giovinezza, nella quale frequentò l' Università di Bologna e vi fece i primi studii di scienze fisiche.

La sua scomparsa è grave perdita per la scienza; perchè non ostante egli avesse da 5 anni superato e celebrato il quattordicesimo lustro di sua età, che suole assegnarsi come limite alla vita scientifica, pure la sua opera ancor viva ed energica continuava ad essere e sarebbe stata tuttavia di grande efficacia a promuovere il progresso e la diffusione della chimica.

Per più di mezzo secolo di meravigliosa attività e di apostolato scientifico, dall' età di 23 anni sino ai 75, non si posò mai dallo esperimentare, dallo scrivere e dallo insegnare sino a poche ore prima della sua repentina fine.

Nello scorso aprile egli era ancora in Italia coll'amata sua consorte e con parte della sua numerosa figliolanza per una delle solite visite che egli faceva, e spesso due volte l' anno, in Italia come la più gradita ricreazione del suo spirito artistico ed aveva il proponimento di recarsi al ritorno a Ginevra affine di prendere parte attiva ai lavori del congresso per la nomenclatura chimica. Il suo intervento fu desiderato e sarebbe stato di grande giovamento, essendo egli il chimico che meglio alla piena cognizione di tutti i progressi della scienza, associava il possesso del maggior numero delle lingue antiche e viventi ed estesa dottrina e perizia filologica.

(1) Questa commemorazione fu letta dal Prof. Cannizzaro il 15 maggio nella seduta della R. Accademia dei Lincei, di cui il compianto Prof. Hofmann era Socio straniero.

Con una affettuosa lettera del 20 mi annunziava da Firenze di avere dovuto con dispiacere rinunziare al suo proponimento, costretto a secondare il desiderio della sua famiglia di fermarsi a Venezia, a Perugia ed a Firenze oltre il previsto, attirata dalla ammirazione dei capilavori dell'arte.

Tornato a Berlino ai primi di maggio, si affrettò a riprendere l'insegnamento ed a compire tutti i doveri di professore; la sera del 5 intervenne all'adunanza della facoltà filosofica, alle 9 tornò a casa alquanto affannato. Messosi a letto giudicò la sua prossima fine, rivolse alla moglie con voce ferma e serena un affettuoso commiato ringraziandola della felicità che gli aveva procurato; e si addormentò per non più svegliarsi.

I nostri posteri guardando il copioso elenco e la varia natura degli scritti di Hofmann, i documenti e le tracce dell' operato da lui in Inghilterra ed in Germania e la lunga e concatenata lista delle sue scoperte, crederanno forse che abbiano esistito più scienziati contemporanei con quel medesimo nome, cioè:

1° Un Hofmann scrittore, storico e biografo, il quale narrando la vita intellettuale dei più importanti chimici del secolo (Liebig, Dumas, Wurtz, Hermann Kopp ecc. ecc.) ha tessuto la più fedele e palpitante storia della chimica moderna; ed ha preso con tali biografie e con altri eleganti discorsi di vario argomento, un distinto posto tra i letterati tedeschi, avendo serbato sempre vivo il culto delle lettere e delle arti che furono i primi suoi studii prediletti nell'Università.

2° Un Hofmann il quale coll' efficacia della parola associata alle eminenti qualità morali di capo di società scientifiche, ha ravvivato la Società chimica di Londra ed ha fatto rapidamente crescere e progredire quella tedesca da lui fondata, oggi divenuta il più cospicuo ed efficace centro del movimento chimico nel mondo.

3° Un Hofmann chimico tecnico, il quale oltre di avere da parte sua tanto contribuito a fondare la nuova industria dei colori di anilina, seguì ed illustrò i principali e varii progressi delle applicazioni della chimica coi pregevolissimi ed estesi rapporti delle successive esposizioni internazionali, rapporti che contengono la più fedele e sincera esposizione e la estesa storia critica dei progressi della chimica industriale; e furono forse il maggiore frutto che abbiano ricavato le industrie chimiche da quelle mostre inter-

nazionali, essendo stati la più fedele interpretazione del concetto del primo fondatore di esse, del principe consorte Alberto, col quale l'Hofmann, da lui chiamato in Inghilterra, era stretto da vincoli di devozione e da comunanza di ideali.

Finalmente l'Hofmann professore e direttore di scuole pratiche e di laboratorii di ricerche, il quale attira uditori coll'eleganza dell'esposizione orale e delle dimostrazioni esperimentali; trasporta ed estende l'insegnamento pratico collettivo del laboratorio di Giessen in Inghilterra e poscia con maggior larghezza in Germania fondando i grandi istituti chimici di Bonn e di Berlino: da un lato sprona e guida un numeroso e scelto stuolo di giovani a quella serie di lavori registrati negli Annali come notevoli progressi della chimica; e dall'altro lato senza interruzione attende a quelle proprie ricerche che lo condussero alle successive classiche scoperte, sulle quali rimarrà impresso il suo nome nella storia di mezzo secolo della chimica.

Modesto pare l'inizio della maggiore tela dei suoi lavori sperimentali.

A 23 anni nel laboratorio di Liebig, a Giessen, egli imprende a studiare le basi che si estraggono dal catrame del litantrace, specialmente l'anilina.

Lo studio dell'anilina può dirsi che determinò la direzione dei suoi studii, avvenire, ed anche della sua fortuna; ma è merito dovuto alla sua perseveranza e perizia nell'esperimentare, al suo fermo proponimento, di sviscerare senza impazienza ogni argomento che si offriva al suo esame, alla prontezza di indovinare la convenienza di battere una via di diramazione o di scorcio che si accennava nel suo cammino, ed alla ponderazione nell'apprezzare ed interpretare i risultati ottenuti, se partito da un punto così ristretto, come parve il primo studio dell'anilina, si sia tanto esteso occupando e coltivando a fondo successivamente nuovi campi limitrofi; ed abbia così aperto e compito parecchi nuovi capitoli della chimica organica.

Difatti continuando dopo il 1843 lo studio della prediletta anilina e delle basi volatili omologhe, ne venne scoprendo e ne descrisse con impareggiabile precisione, in una lunga serie di Memorie, numerosi derivati, coi quali fece risaltare l'influenza della sostituzione degli alogeni nei caratteri delle dette basi, e l'analogia del

loro comportamento coll' ammoniaca, nel fare composti simili alle ammidi, ai nitrili ed all'urea.

Estendendo all'ammoniaca l'azione dei joduri dei radicali alcoolici, fatta prima sull' anilina, fece tosto la diretta sintesi delle ammine primarie, contemporaneamente per via indiretta preparate da Wurtz, e scoprì quelle secondarie, quelle terziarie e gli ammonii, dimostrando la definitiva costituzione di questi composti azotati, e fondando il tipo Ammoniaca e il tipo Ammonio, ai quali il nome di lui sarà perpetuamente legato.

Più tardi estese le sue feconde ricerche da un lato alle diammine ed alle triammine, cioè a quelle che furono dette tipi condensati e che egli chiamò tipi della bi- e della tri-ammoniaca; e dall' altro lato ai composti del fosforo ed anche dell' arsenico coi radicali alcoolici, ottenendo quegli eleganti risultati pubblicati in più ampie Memorie, le quali posero in evidenza e definirono con precisione le analogie tra gli elementi del gruppo dell' azoto e chiarirono il concetto della loro duplice valenza che veniva introducendosi nella scienza.

Questo lavoro sui composti del fosforo strinse le relazioni dell'Hofmann col nostro Quintino Sella che l' aiutò collo studio cristallografico, il quale servì non solo a compiere quelle classiche Memorie, ma altresì a troncare dubbii sulla interpretazione di alcune analisi.

Lo studio dell' anilina e quindi delle altre ammine lo condusse anche alla scoperta degli isonitrili (ossia isocianuri o carbilammine), contemporaneamente al Gautier che li ottenne per altra via, ed in seguito agli isotiocianati del tipo dell'essenza di senapa; lavori che compirono la spiegazione dell' isomeria dei cianuri e cianati cogli isocianuri ed isocianati ed introdussero fecondi nuovi concetti sulla costituzione delle sostanze organiche azotate e sulla causa delle loro frequenti trasformazioni isomeriche.

Il tempo mi mancherebbe se volessi soltanto accennare tutti gli altri ulteriori lavori pubblicati negli Atti delle varie Accademie e Società chimiche e nei periodici scientifici, il cui elenco richiederebbe una buona ora di lettura. Alcuni di essi, come quelli sui colori di anilina, che ebbero notevole importanza teoretica, si possono considerare come svolgimento e seguito dei suoi studii sulle basi volatili, altri abbracciano argomenti nuovi come quello sulla

aldeide metilica e quell' altro, fatto in comune col Cabours, sul-l'alcool allilico, primo esempio degli alcooli con radicale non saturo, radicale che invero l' Hofmann aveva già incontrato allo stato di isotiocianato dell'essenza di senapa.

I lavori sperimentali sopracennati si compivano in gran parte durante che ferveva la discussione tra i seguaci del così detto sistema dualistico applicato alla chimica organica e la teoria dei tipi e delle sostituzioni.

I risultati ottenuti dall'Hofmann, specialmente quelli sulle ammine, furono il più copioso contributo per raffermare, estendere e compire la teoria dei tipi e delle sostituzioni per incastramento dei residui delle molecole reagenti.

E però ne trasse grande profitto il Gerhardt nei rendiconti che egli pubblicava insieme al Laurent.

Invero l'Hofmann si veniva accostando alla teoria unitaria del Gerhardt con calma e mano mano che lo sviluppo della scienza ne veniva svelando il valore.

E non ostante che i suoi studii e le sue occupazioni fossero altrove rivolti, pure intervenne nella discussione delle formule dei così detti radicali alcoolici liberi con una Memoria del 1851 (1), nella quale raccolse ed apprezzò tutti gli argomenti favorevoli all'opinione del Gerhardt che dava a quei radicali formule doppie, fondandosi sulla regola dei volumi eguali.

Il Gerhardt nei suoi rendiconti si affrettò a riconoscere la conformità delle vedute dell'Hofmann colle sue, colle seguenti parole che fece seguire al sunto di quella Memoria:

" L'articolo che precede, egli disse, ha per me un alto signifi-
" cato perchè contiene la confessione di uno dei più eminenti di-
" scepoli della scuola di Giessen, di adottare le dottrine delle quali
" questi rendiconti sono l'organo (2) ".

E più sotto aggiunge: " Mai tout en le faisant, M. Hofmann
" se garde bien de le dire. Le chimiste de Londres est diplomate:

(1) " Sull'azione del calore sull'acido valerico con alcune osservazioni sulle formole dei radicali alcoolici ". The Quarterly Journal, of the Chemical Society of London 1851. Vol. III, pag. 121. — Journal de Pharmacie et de Chimie, t. XVII, pag. 470.

(2) Comptes-rendus des travaux de Chémie par MM. Aug. Laurent et Ch. Gerhardt, 6ème année 1850, pag. 233.

" il a trop d' intelligence pour ne pas discerner la vérité, sous
" quelque forme qu'elle se presente; mais aussi il est assez habile
" pour ne pas froisser la susceptibilité des puissants du jour en
" disant carrément le fond de sa pensée. "

Nulla di più ingiusto di questo rimprovero: la riserva posta dall' Hofmann nella discussione di alcune parti del sistema di Gerhardt e l'assenza di ogni polemica sono la più chiara manifestazione delle ottime di lui doti morali ed intellettuali. Mite e benevolo d'indole, manifestò sempre e difese con semplicità e schiettezza la propria opinione scientifica senza offendere nè potenti nè deboli.

Nel luglio del 1865 in un notevole discorso all' Accademia di Berlino, nell'occasione che rientrava in Germania dall'Inghilterra, egli stesso espose con grande lealtà ed ingenuità i legittimi motivi del ritardo da lui messo nell'accettare definitivamente la riforma proposta da Gerhardt. Chiamato in Inghilterra nel 1848, fu per più anni quasi interamente assorbito dal compito affidatogli di fondare un laboratorio ed una scuola di chimica sotto gli auspicii del principe Alberto; allievo della scuola di Giessen ne seguì le orme contribuendo al progresso della scienza di preferenza colla scoperta e l' accurato studio di nuovi fatti e coll' educare gli allievi ai rigorosi metodi di ricerche sperimentali; non potè perciò sulle prime rivolgere la sua mente a quella rigorosa disamina della riforma proposta, disamina che era stretto dovere per un professore e direttore di scuola compire prima di introdurre un mutamento tanto importante nell' insegnamento nella patria di Faraday e di Graham; perciò l' Hofmann pure raccogliendo i fatti favorevoli colle idee di Gerhardt e riconoscendone in molti casi i pregi, si comportò come spirito progressivo, moderato però da rigoroso metodo induttivo.

Ed invero chi doveva, come l' Hofmann, insegnare i due rami della chimica inorganica ed organica in tutto armonico non poteva accettare tutto il nuovo sistema delle formule di Gerhardt, prima che non ne fossero rimosse alcune contraddizioni ed alcune discrepanze coi criteri che avevano guidato l' applicazione alla chimica inorganica della teoria atomica. Infatti la base teorica più solida su cui poggiava quel nuovo sistema di formule, cioè la teoria molecolare di Avogadro e di Ampère, era stata scossa dal mede

simo Gerhardt; avendo egli nella chimica minerale attribuito ai composti metallici formule in aperta contraddizione non solo colle deduzioni dell' isomorfismo e dei calorici specifici, ma anche con quella teoria; ed avendo inoltre in quel medesimo rendiconto, nel quale è contenuto il rimprovero all'Hofmann, egli stesso solennemente rinnegato la suddetta teoria colle seguenti parole [1]:

" D' une manière générale : il y a des molécules à 1, à 2, à 4 " volumes, comme il y en a à $^1/_2$, à $^2/_3$, à $^1/_4$ de volume . . .
" . . . .

" On s'étonnera peut-être de me voir soutenir cette thèse, alors " que j'ai recommandé et que je recommande tous les jours de " suivre en chimie organique une notation régulière en représen- " tant tous les corps volatiles par le même nombre del volumes. " Les chimistes qui voient en cela deux affermations contradictoires, " oublient que je n'ai jamais énoncé le principe précédent comme " une vérité moléculaire ".

Siegue con dichiarazioni tali da togliere ogni importanza teorica alle formule corrispondenti a volumi eguali.

Quando colla resurrezione della teoria molecolare di Avogadro e di Ampère i dubbi sulla base teoretica del sistema delle nuove formule delle sostanze organiche furono rimossi ed eliminate le contraddizioni con le formule della chimica minerale e colle leggi dell'isomorfismo e dei calorici specifici, e quando inoltre il sistema di Gerhardt fu sceverato dalle esagerazioni unitarie, allora l'Hofmann accettò risolutamente la teoria di Avogadro, di Ampère e di Clausius con tutte le sue legittime conseguenze, e l' introdusse nell'insegnamento.

Per fare penetrare nella mente degli studenti il concetto chiaro della teoria molecolare e del nuovo sistema di formule, tanto nella chimica minerale che nell'organica, egli si pose con grande ardore ad escogitare ordine, modo di esposizione, artificii, apparecchi e dimostrazioni sperimentali più acconci, che venne pubblicando in vari articoli, e raccolse in un libro che ebbe molte edizioni nelle varie lingue e fu guida agli insegnanti di chimica delle varie nazioni.

Ed invero egli era maestro nell' arte di diffondere e popolarizzare la scienza; l'insegnamento era una delle maggiori cure della

[1] Comptes-rendus des travaux de chimie per MM. Aug. Laurent et Ch. Gerhardt. 7ème année 1851, pag. 146-147.

sua vita. E non può rammentarsi il nome di lui, senza ricordare il grande zelo che pose sempre nell' adempimento dei doveri di professore.

Citerò un fatto :

Dovendo nel 1872 anticipare la partenza da Berlino per presiedere i giurati dell' esposizione di Vienna, non volendo lasciare incompiuto il corso di Chimica organica, pensò di dare negli ultimi mesi due lezioni al giorno di due ore ciascuna, ed alla fine espresse, nel modo grazioso che egli soleva, la sua grande riconoscenza agli studenti che avevano avuta la pazienza di seguirlo con assiduità ed avevano retto, come ei diceva, a tanto dura prova.

L'esempio dell' Hofmann che seppe tanto bene accoppiare l' insegnamento orale e pratico alla attività sperimentale ed alla letteraria, è la più eloquente confutazione dell' opinione manifestata da Alfonso Decandolle nel suo libro *Histoire des sciences et des savants depuis deux siècles*, cioè che il tempo e le cure spese dai professori nell'insegnamento sieno a scapito della produzione originale, letteraria e scientifica.

Le svariate doti che resero l' Hofmann atto a funzioni scientifiche e letterarie tanto diverse furono in lui cementate in un tutto armonico dall' amore della scienza, dal vivo desiderio di promuoverne dovunque il progresso, la diffusione e le applicazioni, e dal convincimento più volte manifestato dello stretto nesso che èvvi oggi tra i progressi teoretici e quelli industriali della chimica: sentimenti questi e pensieri che egli ereditò da Justus Liebig, il quale aveva attirato alla chimica il giovine Hofmann ventenne, sino allora dedicato a studii filosofici, letterarii e legali.

Questo nobile ardore accesosi nel di lui animo nel laboratorio di Giessen, lo fece apostolo e promotore dell'insegnamento pratico, della fondazione dei nuovi istituti di chimica che furono esempio alle altre scienze sperimentali, e mantenne sempre vivo in lui lo spirito progressivo per cui potè seguire ed accogliere tutte le evoluzioni della scienza e rendere giustizia a tutti i chimici suoi contemporanei, al che contribuiva la straordinaria mitezza e benevolenza della sua indole.

Il rimpianto della sua perdita che echeggia ovunque èvvi culto della scienza, sia conforto al dolore della vedova e dei figli.

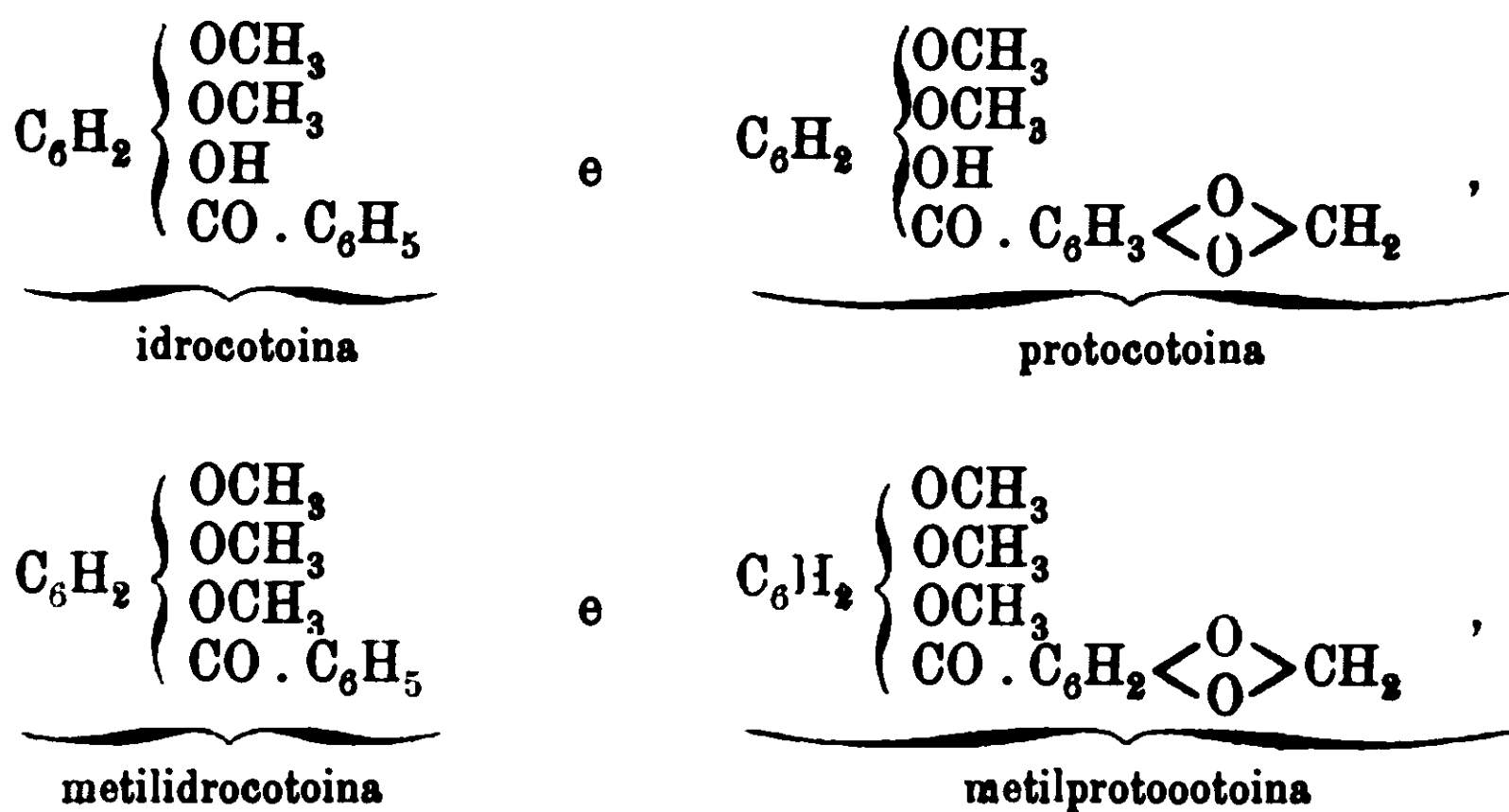
Sulla costituzione delle sostanze contenute nelle corteccie di « Coto »;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 19 maggio 1892*).

Gli studii che abbiamo pubblicato l'anno scorso [1] intorno alla *idrocotoina* di Iobst e Hesse [2] ed alla *protocotoina* scoperta da noi, ci hanno indotto ad ammettere per queste due sostanze e per i rispettivi derivati metilati, la *metilidrocotoina* e la *metilprotocotoina*, le seguenti formole di struttura:

$$\underbrace{C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ CO\,.\,C_6H_5 \end{cases}}_{\text{idrocotoina}} \quad e \quad \underbrace{C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \\ CO\,.\,C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2 \end{cases}}_{\text{protocotoina}},$$

$$\underbrace{C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO\,.\,C_6H_5 \end{cases}}_{\text{metilidrocotoina}} \quad e \quad \underbrace{C_6H_2\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \\ CO\,.\,C_6H_2<^{O}_{O}>CH_2 \end{cases}}_{\text{metilprotoootoina}},$$

che avevano bisogno però di ulteriori prove sperimentali prima di essere definitivamente accettate. Sopratutto era necessario determinare la natura del fenolo, che costituisce il nucleo fondamentale delle molecole di tutti questi corpi ed inoltre richiedeva una diretta dimostrazione la supposta presenza del radicale piperonoilico nella protocotoina e nella metilprotocotoina. L'esistenza del gruppo benzoilico negli altri due composti era invece sufficientemente provata dalla formazione di acido benzoico, che si osserva costantemente nella scissione dell' idrocotoina e del suo etere metilico.

[1] Gazz. chim. 21, II, p. 473.
[2] Liebig's Annalen der Chemie 199, p. 17.

Vogliamo dire subito che le formole da noi proposte, in base ai pochi dati sperimentali raccolti nel nostro precedente lavoro, sono state confermate dagli studii ulteriori, i quali, come si vedrà, ne danno una rigorosa dimostrazione. Il fenolo triatomico, che in forma di etere dimetilico e trimetilico entra nella composizione di queste sostanze è la

floroglucina.

Per convincerci di ciò è bastato ridurre con sodio ed alcool assoluto il composto clorurato:

$$C_6Cl_3(OCH_3)_3,$$

che abbiamo ottenuto l'anno scorso per trattamento della metilidrocotoina e della metilprotocotoina con pentacloruro di fosforo. Il dott. Pietro Bartolotti, che volle assumere l'incarico di eseguire questa ricerca, ottenne dal detto composto

l'*etere trimetilico della floroglucina*,

$$C_6H_3(OCH_3)_3,$$

con tutte le caratteristiche sue proprietà.

Prima di procedere oltre nella descrizione delle nostre esperienze è necessario premettere che la *metilidrocotoina* e la *metilprotocotoina* sono identiche rispettivamente col *dibenzoilidrocotone* e con la *ossileucotina* di Iobst e Hesse. Questi chimici attribuirono alle due sostanze formole raddoppiate che vanno abbandonate.

I.

Metilidrocotoina o Dibenzoilidrocotone.

L'identità del nostro prodotto con quello di Iobst e Hesse risulta prima di tutto dalla corrispondenza del punto di fusione e dalla composizione centesimale. Il primo è stato trovato tanto da noi che da loro a 113°, i risultati delle analisi sono poi i seguenti:

	Ciamician e Silber	Iobst e Hesse	numari richiesti dalla formola $C_{16}H_{16}O_4$
C	70,94	70,64	70,59
H	5,91	5,82	5,88

La semplicità della formola è provata dalla determinazione del peso molecolare dell' idrocetoina, da noi eseguita l' anno scorso; noi abbiamo dimostrato inoltre che il composto contiene tre gruppi ossimetilici.

Le proprietà descritte da Iobst e Hesse coincidono perfettamente con le nostre osservazioni, specialmente è da notarsi che la metilidrocotoina si colora in azzurro, come il cosidetto benzoilidrocotone, se viene trattata a caldo coll'acido nitrico.

Iobst e Hesse ottennero due composti bromurati, a cui attribuiscono le doppie formolo:

$$C_{32}H_{30}Br_2O_8 \quad e \quad C_{32}H_{28}Br_4O_8,$$

che non differiscono per nulla dai derivati bromurati della metilidrocotoina.

Il primo di questi corpi, preparato per azione della necessaria quantità di bromo sulla soluzione acetica della metilidrocotoina, forma prismetti incolori o grossi cristalli ottaedrici, che fondono a 147° in corrispondenza col prodotto di Iobst e Hesse, che, secondo questi autori, ha pure il suo punto di fusione a 147°.

La composizione ne è dimostrata dalla seguente analisi:

0,4230 gr. di materia dettero 0,2253 gr. di AgBr.

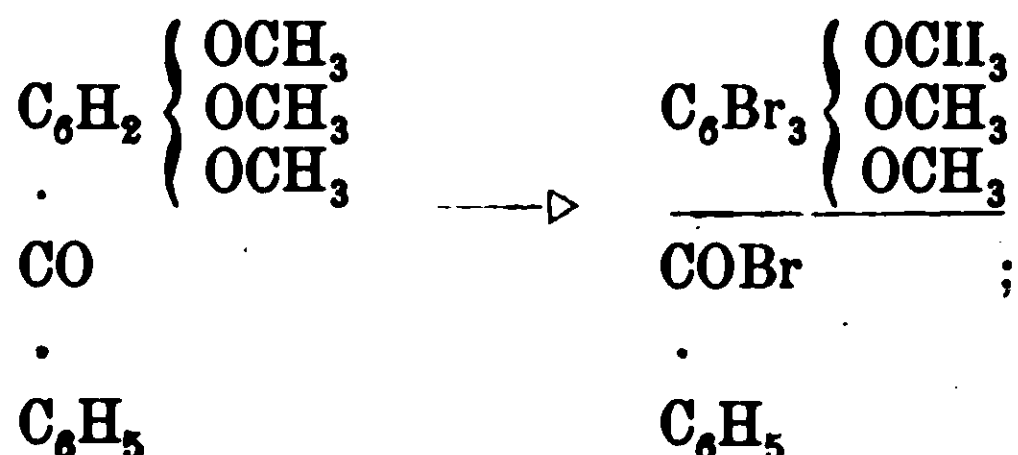
In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $C_{16}H_{15}O_4Br$
	Ciamician e Silber	Iobst e Hesse	
Br	22,66	23,16	22,79

Il secondo composto bromurato, che si ottiene impiegando una maggiore quantità di bromo, cristallizza in forme ottaedriche e fonde a 85-86°, mentre Iobst e Hesse trovarono 84°.

Se nella azione del bromo sulla metilidrocotoina o dibenzoilidrocotone si impiega un eccesso del primo, non avviene soltanto

la sostituzione degli atomi d'idrogeno, ma si compie una scissione nel senso indicato dal seguente schema :

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6Br_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \\ \hline COBr \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} ;$$

il bromo sposta il benzoile, che esce probabilmente in forma di bromuro e dà poi con acqua l'*acido benzoico*, e si ottiene

l'etere trimetilico della tribromofloroglucina

$$C_6Br_3(OCH_3)_3 .$$

Per eseguire questa esperienza vennero trattati 2 gr. di metil-idrocotoina in soluzione cloroformica con un forte eccesso di bromo. Svaporando il solvente a b. m. resta indietro una materia cristallina, che, dopo essere stata ripresa con acqua ed anidride solforosa per togliere l' alogeno in eccesso, venne fatta cristallizzare dall' alcool bollente. Per raffreddamento si separano dal liquido aghi lunghi, finissimi, che lo fanno rapprendere in massa. Questi fondono a 145^0 e possiedono tutte le proprietà descritte da W. Will (1) per l'etere trimetilfloroglucinico tribromurato.

L'analisi seguente ne conferma l'identità.

0,4072 gr. di sostanza dettero 0,5675 gr. di AgBr.

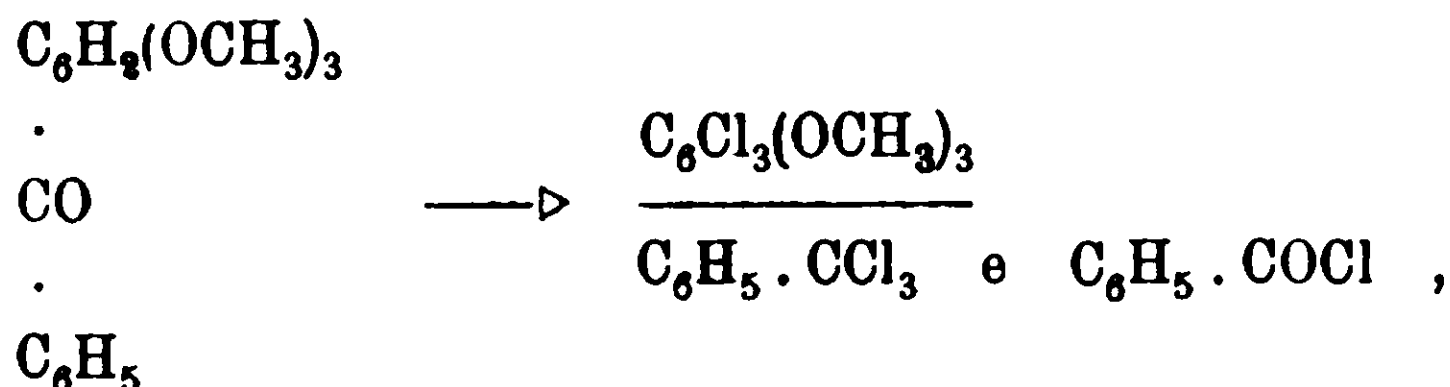
In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_6Br_3(OCH_3)_3$
Br	59,30	59,26

Nel liquido separato dalla sostanza descritta è contenuto, oltre al benzoato etilico ed all'acido benzoico, che rimane per ultimo in soluzione, una materia bromurata, la quale dopo parecchie cristallizzazioni fonde a 85-86^0. Essa è identica al *tetrabromodibenzoil-idrocotone* già menzionato più sopra.

(1) Berl. Ber. 21, pag. 603.

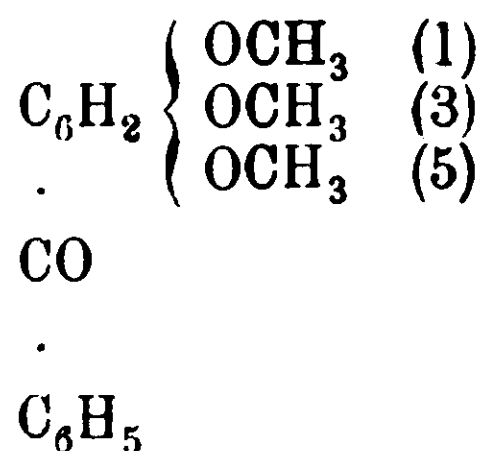
La scomposizione della metilidrocotoina col bromo è, como si vede, del tutto analoga a quella determinata dal pentacloruro di fosforo, da noi descritta l'anno scorso,

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \frac{C_6Cl_3(OCH_3)_3}{C_6H_5 . CCl_3} \quad e \quad C_6H_5 . COCl \quad ,$$

che dà origine all'*etere trimetilico della tricloroflorogluciна*.

Da queste reazioni segue che la metilidrocotoina o dibenzoil-idrocotone è

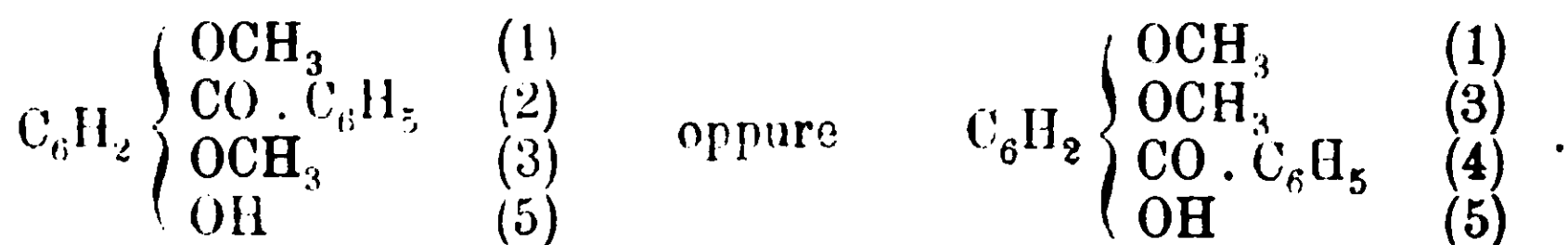
l' *etere trimetilico della benzoilfloroglucina,*

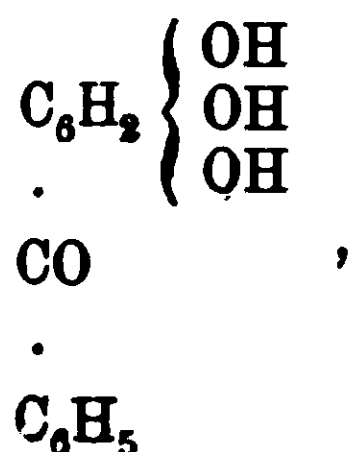
in cui, per la equivalenza dei tre atomi d'idrogeno della floroglucina e del suo etere trimetilico, resta perfettamente determinata anche la posizione del radicale benzoilico:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (5) \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}$$

L' *idrocotoina*, che contiene soltanto due gruppi ossimetilici e che può essere agevolmente eterificata completamente per azione del joduro metilico in presenza di potassa, deve essere riguardata come

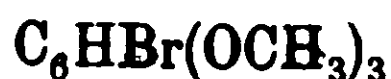
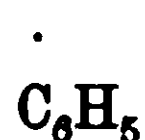
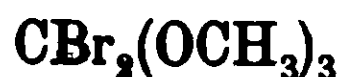
l' *etere dimetilico della benzoilfloroglucina*,

a cui spetta una delle due seguenti formole:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ CO . C_6H_5 & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OH & (5) \end{array} \right. \quad \text{oppure} \quad C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ CO . C_6H_5 & (4) \\ OH & (5) \end{array} \right. .$$

Queste sostanze sono dunque eteri metilici della benzoilfloroglucina chetotriossidrilica:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ OH \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} ,$$

cioè del 1-3-5-*triossibenzofenone*, che si potrebbe chiamare anche *benzofloroglucone.*

I due prodotti bromurati sopra menzionati hanno evidentemente la seguente costituzione:

$$\underbrace{\begin{array}{l} C_6HBr(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}}_{\text{fonde a } 147^0} \quad e \quad \underbrace{\begin{array}{l} CBr_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array}}_{\text{fonde a } 84^0} ,$$

perchè soltanto queste formolo danno ragione della loro ulteriore scissione in etere tribromofloroglucinico ed acido benzoico.

Nella loro Memoria più volte menzionata Iobst e Hesse descrivono a proposito del dibenzoilidrocotone (1) una interessante scomposizione che questo corpo subisce per azione della potassa. Secondo questi autori la reazione corrisponderebbe alla seguente uguaglianza:

$$\underset{\text{dibenzoilidrocotone}}{C_{32}H_{32}O_8} + 2H_2O = \underset{\text{idroootone}}{C_{18}H_{24}O_6} + \underset{\text{acido benzoico}}{2C_7H_6O_2}$$

ed i prodotti di sdoppiamento sarebbero l' acido benzoico ed un corpo di natura sconosciuta,

l' *idrocotone* $C_{18}H_{24}O_6$.

Dopo quanto abbiamo esposto, non potevamo rimanere un solo

(1) Liebig's Annalen **199**, pag. 54.

istante in dubbio intorno alla natura di questo corpo; esso non poteva essere che

l'etere trimetilico della floroglucina $C_9H_{12}O_3$,

e di fatto non ci è stato difficile provarne l' identità. Già la descrizione dell'idrocotone, che Iobst e Hesse ottennero per la prima volta dalla *leucotina* (1), corrisponde abbastanza bene a quella che W. Will dà per la trimetilfloroglucina (2). L'idrocotone fonde secondo Iobst e Hesse a 48-49°, è insolubile negli alcali e forma con acido nitrico un composto la di cui soluzione acquosa è colorata in azzurro intenso. L' etere trimetilico della floroglucina è caratterizzato appunto da quest' ultima proprietà e fonde secondo W. Will a 52°,5.

Per risolvere la questione noi abbiamo distillato, seguendo le norme di Iobst e Hesse, la metilidrocotoina con potassa in polvere in una storta di vetro di Boemia, ed abbiamo ottenuto l'idrocotone col rendimento di circa 40 per cento indicato da questi autori. Il prodotto fonde però a 52° come la trimetilfloroglucina di cui ha tutte le proprietà e fra queste anche quella di dare un derivato tribromurato, che fonde a 145°. Per eliminare ogni dubbio intorno alla sua grandezza molecolare abbiamo determinato il punto di congelamento della sua soluzione acetica, che corrisponde, come lo provano le seguenti cifre, alla formola semplice

$$C_9H_{12}O_3 = 168.$$

Una soluzione della concentrazione del 2,0770 per cento ha dato un abbassamento del punto di congelamento dell'acido acetico glaciale di 0°,49; da ciò si calcola un peso molecolare:

$$m = 165.$$

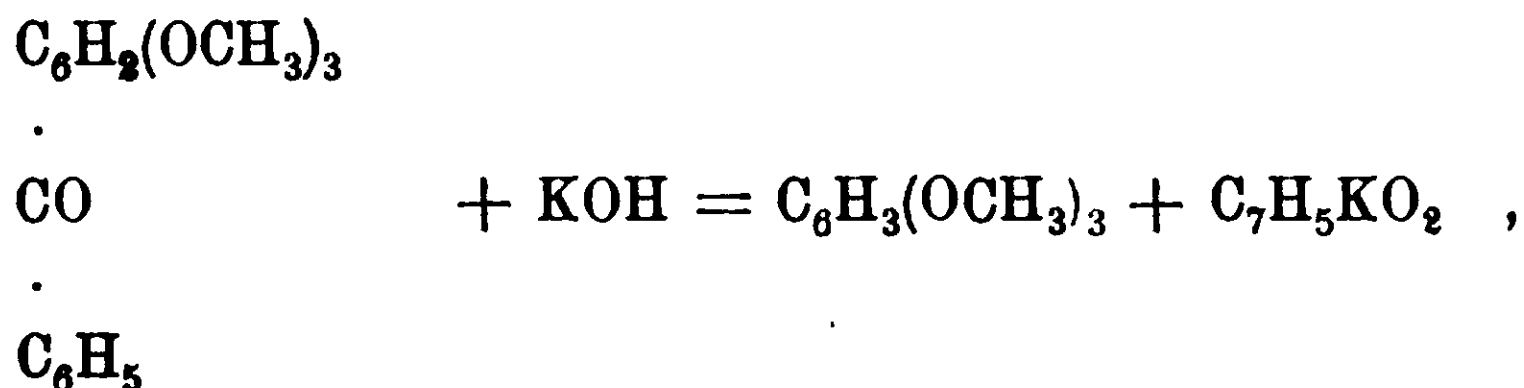
È strano che Iobst e Hesse abbiano dedotto la formola raddoppiata dell'idrocotone dalla determinazione della densità di vapore, che venne eseguita col metodo di V. Meyer alla temperatura di ebollizione del difenile.

(1) Ibid., pag. 46.
(2) Berl. Ber. 21, pag. 602.

La coincidenza delle cifre da essi riportate con quella che si riferisce ad un doppio peso molecolare non si può spiegare che ammettendo una incompleta gassificazione, ciò che del resto sembra giustificato se si considera che il difenile bolle a 254^0, dunque quasi alla stessa temperatura della trimetilfloroglucina, la quale ha, secondo W. Will, il punto di ebollizione a 256^0.

Del resto crediamo necessario aggiungere che la trimetilfloroglucina, se viene gassificata nel vapore della difenilammina (310^0), dà la densità di vapore normale, cioè corrispondente al peso molecolare 168.

La scissione della metilidrocotoina o dibenzoilidroootone in etere trimetilico della floroglucina ed acido benzoico si spiega facilmente con la nostra formola :

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} + KOH = C_6H_3(OCH_3)_3 + C_7H_5KO_2 \quad ,$$

ed è assai probabile che questa reaziono, che si presta assai bene per la preparazione della trimetilfloroglucina possa essere impiegata per ottenere analogamente dai derivati bromurati della motilidrocotoina gli eteri della monobromofloroglucina e della bibromofloroglucina.

Iobst e Hesse asseriscono inoltre di avere ottenuto nella scomposizione del dibenzoilidrocotone con potassa piccole quantità di acido protocatecico. Noi non possiamo accettare la spiegazione che essi tentano dare di questo fatto e siamo invece propensi a credere , che l'acido protocatecico ch'essi hanno avuto, abbia preso origine da qualcuna di quelle sostanze, che si trovano assieme al dibenzoilidrocotone nelle corteccie di *Coto* e che danno per fusione con potassa, appunto l'acido protocatecico.

II.

Metilprotocotoina od Ossileucotina.

L' identità della metilprotocotoina, preparata da noi, coll' ossileucotina di Iobst e Hesse è indicata già dalla coincidenza dei

punti di fusione dei due prodotti: la prima fonde a 134-135° ed il composto scoperto da Iobst e Hesse a 133°,5. La composizione centesimale è del pari la stessa; da questa i citati autori deducono la formola raddoppiata (1):

$$C_{34}H_{32}O_{12} ,$$

che sta in contraddizione col peso molecolare della protocotoina da noi determinato l' anno scorso col metodo del Raoult. La formola semplice deve essere perciò preferita.

	Iobst e Hesse						Ciamician e Silber	calcolato per la formola $C_{17}H_{16}O_6$
H	64,97	64,61	64,79	64,59	64,78	64.58	64,57	64,56
C	5,22	5,10	5,02	5,02	4,91	4,88	5,31	5,06

Le proprietà dell' ossileucotina descritta da Iobst e Hesse coincidono perfettamente con quelle trovate da noi per la metilprotocotoina. Citeremo fra le altre, che anche il nostro prodotto si colora come l' ossileucotina in azzurro per trattamento con acido nitrico a caldo. Questa reazione è evidentemente comune a molti derivati dell'etere trimetilico della floroglucina.

I nostri autori descrivono due derivati bromurati dell'ossileucotina (2), ai quali naturalmente attribuiscono formolo raddoppiate. Il primo, che è una *monobromoossileucotina*, fonde a 190-192°, il secondo la *bibromoossileucotina* a 159°. Noi abbiamo preparato quest' ultimo trattando 2 gr. di metilprotocotoina, sciolta nel cloroformio, con la quantità necessaria (1 cc.) di bromo. La massa ottenuta per svaporamento del solvente a b. m. venne fatta cristallizzare dall'alcool bollente, e si ottenne da questo in forma di prismi, che avevano il punto di fusione a 159°.

L'analisi dette del pari numeri concordanti con quelli trovati da Iobst e Hesse.

0,2568 gr. di materia dettero 0,2043 gr. di AgBr.

(1) L. c., pag. 50.
(2) L. c., pag. 52.

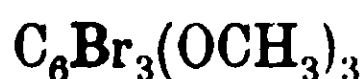
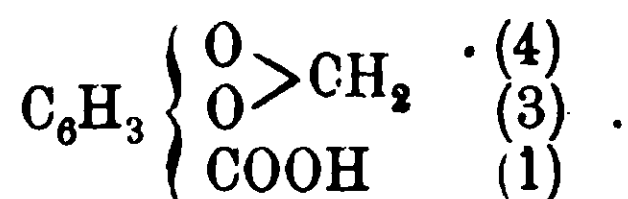
In 100 parti:

	trovato				calcolato per la formola $C_{17}H_{14}Br_2O_6$
	Ciamician e Silber	Iobst e Hesse			
Br	33,85	33,49	33,48	33,51	33,75

Se si tratta la metilprotocotoina od ossileucotina con un eccesso di bromo avviene anche in questo caso una scissione della molecola ed i prodotti che si ottengono sono l' *etere trimetilico della tribromofloroglucina*

$$C_6Br_3(OCH_3)_3$$

e l'*acido piperonilico*:

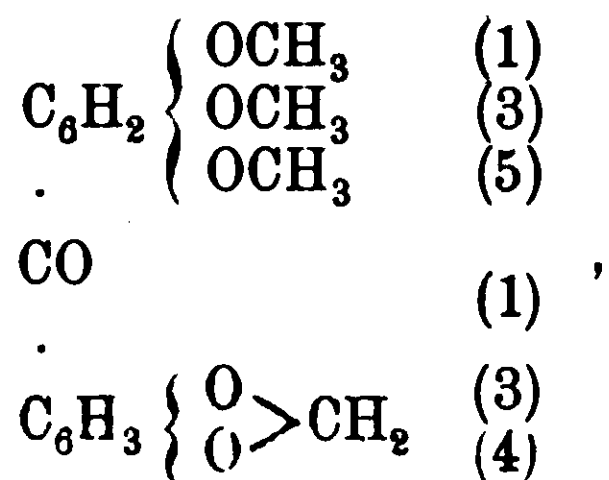
$$C_6H_3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 & \begin{matrix} (4) \\ (3) \end{matrix} \\ COOH & (1) \end{cases} .$$

La metilprotocotoina venne a questo scopo trattata a caldo in soluzione cloroformica con un eccesso di bromo e questo ed il solvente furono poi eliminati per lento svaporamento a b. m.. Il residuo è in parte solubile nel carbonato sodico; la porzione che rimane indisciolta, presenta tutti i caratteri della trimetilfloroglucina tribromurata e fonde, dopo essere stata cristallizzata dall'alcool, come questa a 145°. Il composto più interessante era nel nostro caso l'acido contenuto nel liquido alcalino, perchè la presenza della trimetilfloroglucina nella molecola della metilprotocotoina doveasi considerare già provata dalla sua scomposizione col pentacloruro di fosforo. Acidificando la soluzione alcalina era da aspettarsi, in seguito alla formola da noi proposta, di vedere precipitare l'acido piperonilico. La previsione fu confermata, perchè realmente ottenemmo questo acido con tutte le sue ben note proprietà. Il precipitato bianco, polverulento, venne fatto cristallizzare dall'acqua bollente, in cui non è molto solubile, e per raffreddamento si separarono cristallini minuti, dalle forme caratteristiche dell'acido piperonilico. Fondevano come questo a 227-228° e dettero all'analisi i seguenti numeri:

0,1680 gr. di sostanza diedero 0,3565 gr. di CO_2 e 0,0576 gr. di H_2O.

In 100 parti:

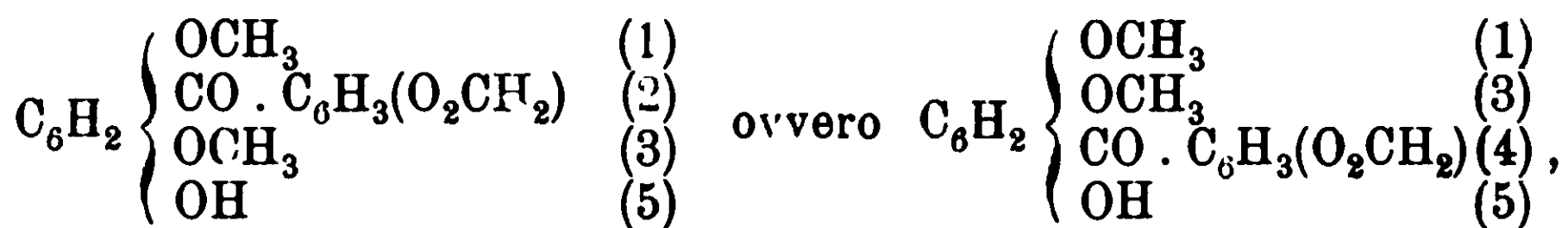
	trovato	calcolato per la formola $C_8H_6O_4$
C	57,87	57,83
H	3,81	3,61

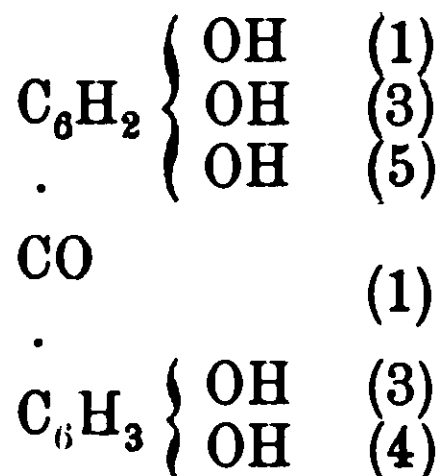
La costituzione della *metilprotocotoina* o *ossileucotina* è dunque da rappresentarsi con la seguente formola:

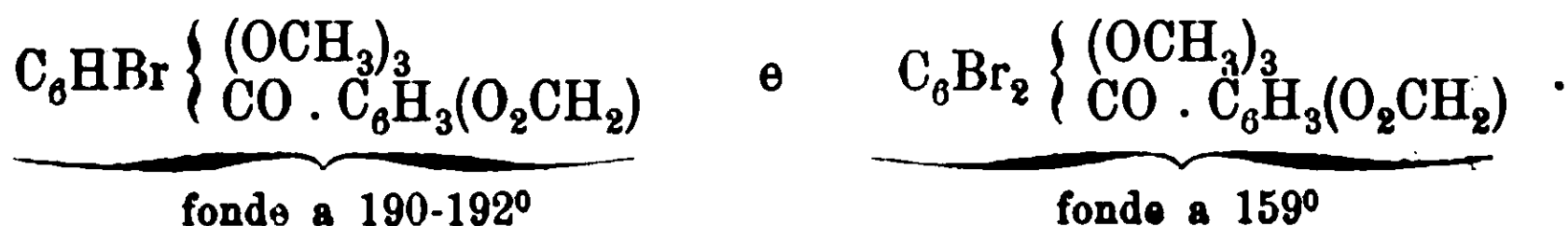
$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (5) \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \qquad\qquad\quad (1) \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} O > CH_2 & (3) \\ O & (4) \end{array} \right. \end{array} ,$$

che è quella dell'

etere trimetilico della piperonoilfloroglucina.

La *protocotoina* non è poi altro che l'*etere dimetilico della piperonoilfloroglucina*, a cui è da attribuirsi una delle due seguenti strutture:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ CO \, . \, C_6H_3(O_2CH_2) & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OH & (5) \end{array} \right. \quad \text{ovvero} \quad C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ CO \, . \, C_6H_3(O_2CH_2) & (4) \\ OH & (5) \end{array} \right. ,$$

Le protocotoine sono dunque derivati del *triossibenzopiperone simmetrico,* o anche del 1-3-5-*triossibenzoprotocatecone:*

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OH & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (5) \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \qquad\qquad (1) \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} OH & (3) \\ OH & (4) \end{array} \right. \end{array}$$

La costituzione dei due derivati bromurati dell' ossileucotina corrisponde poi alle formolo:

$$\underbrace{C_6HBr \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ CO \, . \, C_6H_3(O_2CH_2) \end{array} \right.}_{\text{fonde a 190-192}^0} \quad e \quad \underbrace{C_6Br_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ CO \, . \, C_6H_3(O_2CH_2) \end{array} \right.}_{\text{fonde a 159}^0} .$$

Stabilita in questo modo la costituzione della metilprotocotoina e la sua identità con l' ossileucotina, restava a spiegare il comportamento di quest' ultima con la potassa fondente, studiato da Iobst e Hesse [1]. Questi chimici ottennero dall'ossilencotina oltre all'idrocotone (trimetilfloroglucina), gli acidi formico, protocatecico e benzoico, l'aldeide protocatecica ed una sostanza di natura fenica la *cotogenina.* La nostra formola dà facilmente ragione dell'origine dall' acido protocatecico e della sua aldeide ; il primo l' abbiamo ottenuto anche noi fondendo con potassa la protocotoina. Non si spiegherebbe invece la formazione dell' acido benzoico, che nelle esperienze di Iobst e Hesse potrebbe forse essere stato prodotto da materie estranee, contenute nell'ossileucotina da loro studiata. Riguardo al composto che essi chiamarono *cotogenina* e che ottennero anche dalla leucotina è difficile per ora fare delle supposizioni fondate; per quello che si può dire in proposito rimandiamo al prossimo capitolo della presente Memoria. Prima di lasciare questo argomento è necessario però rettificare un' asserzione di Iobst e Hesse, che per lungo tempo ci fece dubitare dell'esattezza delle formolo da noi proposte l' anno scorso. Essa si riferisce al comportamento dell' *acido piperonilico* nella fusione con potassa. Questi chimici affermano [2] che l' acido piperonilico non viene alterato dalla potassa in fusione. Ritenendo quindi giusta tale osservazione non era da comprendersi come la protocotoina (piperonoildimetilfloroglucina) non desse per scomposizione con potassa questo acido invece del protocatecico, che realmente si ottiene. Noi abbiamo trovato, che, conformemente alle nostre previsioni, fondendo con potassa l' acido piperonilico si forma la corrispondente quantità di acido protocatecico. Conviene, è vero, protrarre la fusione fino al punto in cui la massa non dà più, dopo sciolta nell'acqua, un precipitato per acidificazione, ma il prodotto che si ottiene, estraendo il liquido con etere, fonde a 194^0 ed ha tutte le proprietà dell'acido protocatecico.

L'anno scorso, ossidando in vari modi la protocotoina, abbiamo ottenuto assieme ad una materia acida, che non abbiamo studiato ancora sufficientemente, una sostanza neutra, di natura chetonica od

(1) L. c., pag. 52.
(2) L. c., pag. 63.

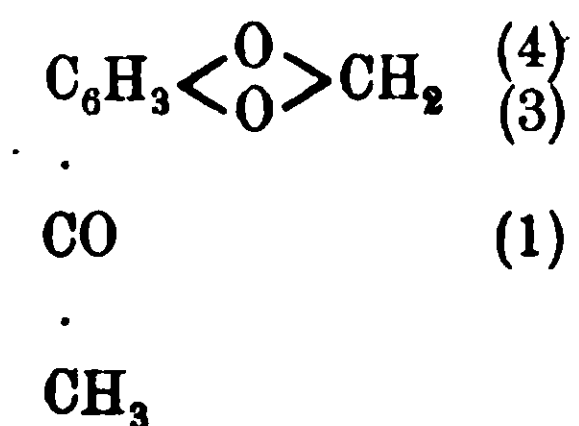
aldeidica. Questo corpo, come fu detto allora, è identico alla *paracumaridrina* (1), che Iobst e Hesse ottennero per ebollizione della paracotoina con liscivia di potassa.

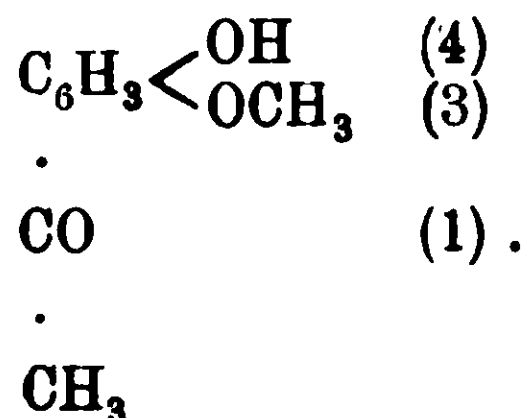
La sua composizione corrisponde alla formola:

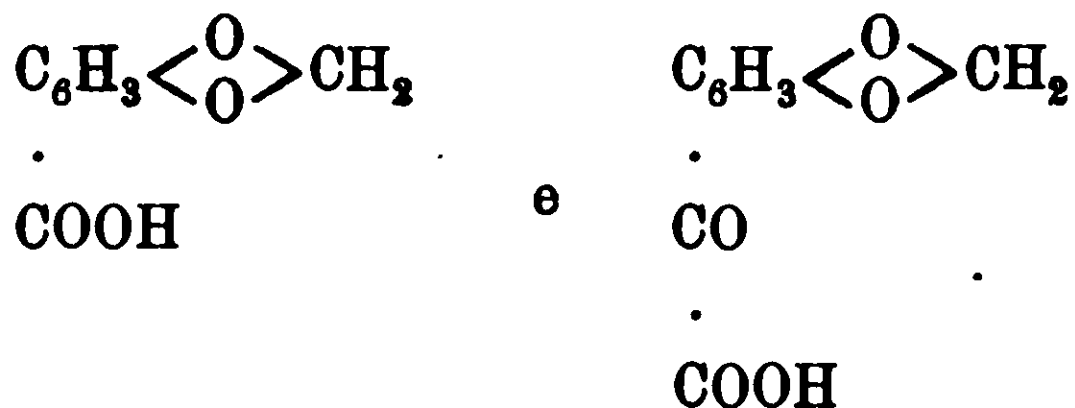
$$C_9H_8O_3 ,$$

il suo nome poi deriva dalla falsa supposizione, riconosciuta del resto come tale dagli autori stessi, che fosse l'idrato della cumarina.

Noi abbiamo trovato che la paracumaridrina ha la seguente costituzione:

$$\begin{array}{ll} C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 & \begin{matrix}(4)\\(3)\end{matrix} \\ \cdot & \\ CO & (1) \\ \cdot & \\ CH_3 & \end{array}$$

e che può perciò chiamarsi *acetopiperone*, analogamente al composto scoperto recentemente dal Tiemann (2) fra i prodotti di ossidazione dell' eugenolo, composto che egli propose di chiamare *acetovanillone:*

$$\begin{array}{ll} C_6H_3{<}^{OH}_{OCH_3} & \begin{matrix}(4)\\(3)\end{matrix} \\ \cdot & \\ CO & (1)\,. \\ \cdot & \\ CH_3 & \end{array}$$

Per dimostrare la costituzione dell'acetopiperone basta ossidarlo col permanganato potassico in soluzione alcalina: si ottiene in questo modo un miscuglio degli acidi *piperonilico* e *piperonilchetonico:*

$$\begin{array}{lcl} C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 & & C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ \cdot & & \cdot \\ COOH & e & CO \\ & & \cdot \\ & & COOH \end{array}$$

(1) L. c., pag. 35.
(2) Berl. Ber. 24, pag. 2855.

La quantità di materia, che noi avevamo ancora a nostra disposizione, era alquanto esigua, un solo grammo, ma pure è stata sufficiente per riconoscerne la costituzione. L' ossidazione venne eseguita sciogliendo il composto (1 gr.) in 250 parti d'acqua calda e trattando questo liquido reso alcalino con potassa, a poco a poco, con 130 cc. di una soluzione di camaleonte al 2 per cento. Questo si riduce prontamente, dopo poco tempo si possono quindi separare gli ossidi di manganese per filtrazione e concentrare il liquido. Acidificando con acido solforico abbiamo ottenuto un precipitato polverulento, che dopo essere stato cristallizzato dall'acqua bollente, in cui è poco solubile, fondeva esattamente come l' *acido piperonilico* a 228°. Il filtrato è giallo e contiene l' altra sostanza, molto più solubile nell'acqua, che conviene estrarre con etere. Si ottiene così una materia oleosa, che tosto si solidifica e che cristallizza dall' acqua in lunghi aghi finissimi, debolmente colorati in giallo. Questi, seccati nel vuoto sull' acido solforico, fondono a 148-149° ed hanno tutte le proprietà dell'*acido piperonilchetonico*, da noi ottenuto per la prima volta per ossidazione dell'isosafrolo (1).

La sua composizione venne confermata dalla seguente analisi:

0,1765 gr. di materia, seccata nel vuoto sull'acido solforico, dettero 0,3596 gr. di CO_2 e 0,0527 gr. di H_2O.

In 100 parti:

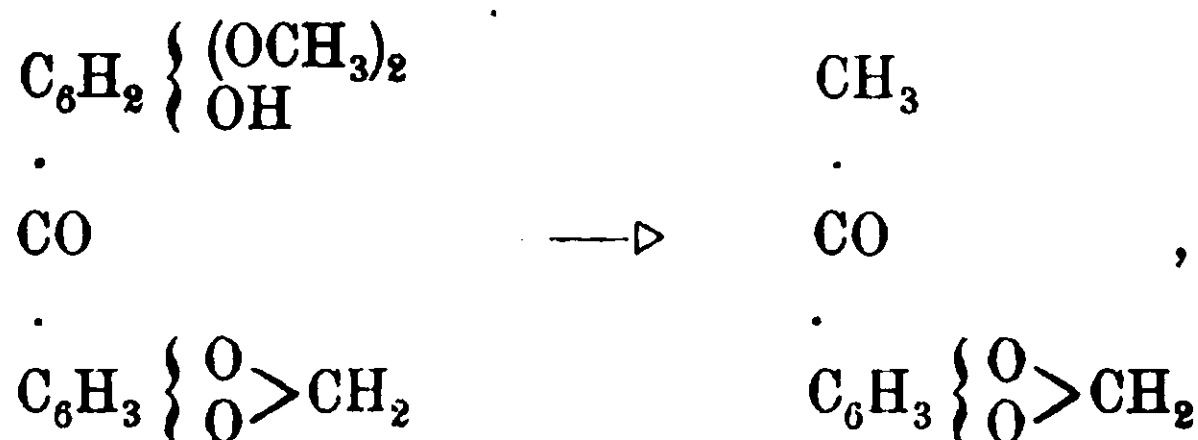
	trovato	calcolato per la formola $C_9H_6O_5$
C	55,56	55,67
H	3,32	3,09

L' acetopiperone fonde, come abbiamo detto nella nostra precedente comunicazione (2), a 87-88° e dà un'idrazone che si liquefà a 114°.

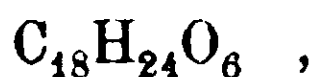
È strano che questo composto, che non s'è potuto avere ancora per ossidazione del safrolo, si formi nell'ossidazione dell'etere di-

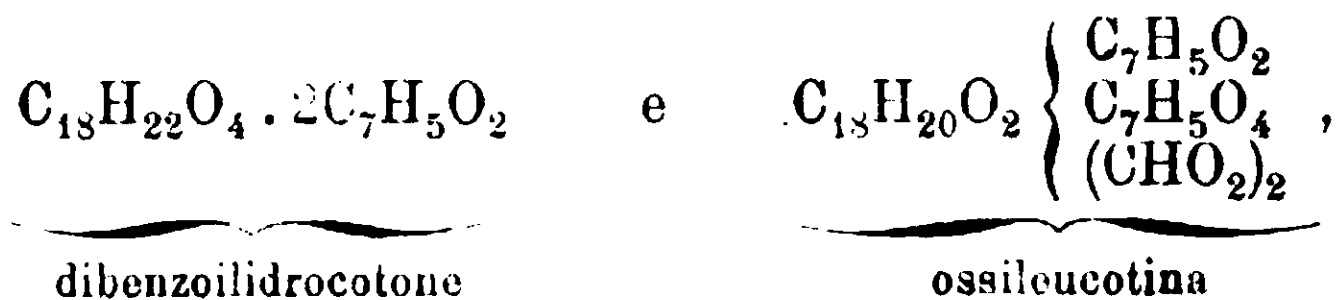
(1) Gazz. chim. **20**, pag. 573.
(2) Ibid. **21**, II, pag. 496.

metilico della piperonoilfloroglucina. La metamorfosi che lo origina non è certo molto chiara:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ OH \end{array} \right. & & CH_3 \\ \cdot & & \cdot \\ CO & \longrightarrow & CO \\ \cdot & & \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2 & & C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2 \end{array} ,$$

ma può forse fino ad un certo punto essere rassomigliata alla trasformazione dell' eugenolo in acetovanillone, ammettendo una scissione profonda dell'anello floroglucinico. Rimarchevole è poi il caso che il Tiemann si sia recentemente proposto di andare in traccia dell' acetopiperone ([1]), mentre questo corpo è noto già da 13 anni! Certamente nessuno avrebbe potuto indovinare eh' esso si celava sotto il pseudonimo di paracumaridrina.

Iobst e Hesse, che furono abilissimi nel determinare con una esattezza in vero degna di nota la composizione delle diverse sostanze, ch'essi estrassero dalle corteccie di *Coto*, non furono altrettanto felici nell' interpretazione dei fatti osservati ([2]). Essi riconobbero che il dibenzoilidrocotone, l' ossileucotina e la leucotina, di cui non ci siamo ancora occupati, dovevano essere considerati come derivati dell'idrocotone (trimetilfloroglucina), ma s' ingannarono attribuendo a quest'ultimo la formola doppia,

$$C_{18}H_{24}O_6 ,$$

ed il carattere di un alcool esatomico, ch'essi veramente non poterono provare in nessun modo, perchè non riuscirono, come ora facilmente si intende, a trasformarlo in un corrispondente acetato ([3]). Partendo da questo falso punto di vista attribuirono al dibenzoilidrocotone (metilidrocotoina) ed all' ossileucotina (metilprocotoina) la seguente costituzione:

$$\underbrace{C_{18}H_{22}O_4 . 2C_7H_5O_2}_{\text{dibenzoilidrocotone}} \quad e \quad \underbrace{C_{18}H_{20}O_2 \left\{ \begin{array}{l} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O_4 \\ (CHO_2)_2 \end{array} \right.}_{\text{ossileucotina}} ,$$

([1]) Berl. Ber. **24**, pag. 2886.

([2]) L. Annalen **199**, pag. 92.

([3]) Ibid., pag. 91.

considerando questi corpi come eteri composti invece che come sostanze di natura chetonica [1]. Noi crediamo perciò che anche la leucotina avrà una costituzione ben diversa da quella che Iobst e Hesse hanno ritenuta come più probabile.

La natura chimica dei corpi che sono stati rinvenuti fin ora nella corteccia di *Paracoto* è in buona parte oramai svelata. Delle otto sostanze descritte coi nomi di:

Paracotoina $C_{19}H_{12}O_6$
Leucotina $C_{34}H_{32}O_{10}$
Ossileucotina $C_{34}H_{32}O_{12}$
Dibenzoilidrocotone $C_{32}H_{32}O_8$
Idrocotoina $C_{15}H_{14}O_4$ e *Metilidrocotoina* $C_{16}H_{16}O_4$
Protocotoina $C_{16}H_{14}O_6$ e *Metilprotocotoina* $C_{17}H_{16}O_6$,

non rimangono a studiarsi che le due prime, alle quali sono da aggiungersi i due corpi contenuti nella vera corteccia di *Coto*, cioè:

la *Cotoina* $C_{22}H_{18}O_6$ e la
Dicotoina $C_{44}H_{34}O_{11}$,

che formeranno oggetto delle nostre ulteriori ricerche.

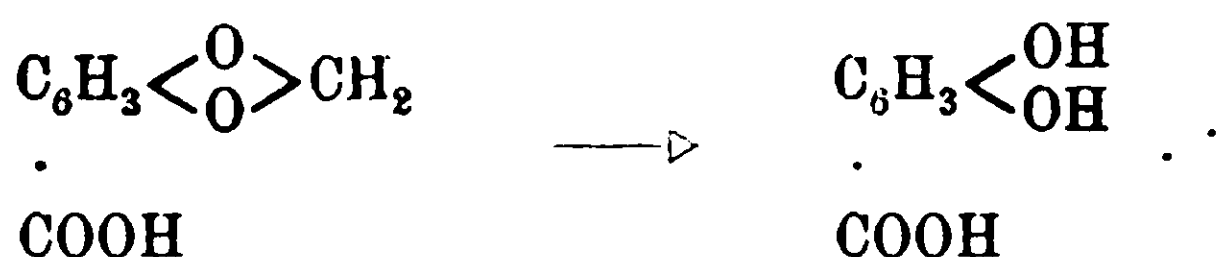
III.

Azione della potassa alcoolica sull'etere dimetilico e trimetilico della piperonoilfloroglucina.

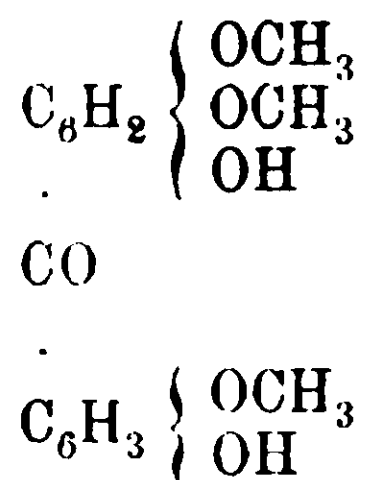
Le esperienze che descriviamo nel presente capitolo sono state fatte quando non eravamo ancora sicuri della presenza del gruppo

[1] Circa un anno fa, quando abbiamo iniziato le nostre ricerche sui corpi contenuti nelle corteccie di "Coto", ci siamo rivolti al signor dott. O. Hesse, per sapere se intendeva continuare a lavorare su questo argomento; avendoci egli gentilmente risposto, che si riserbava soltanto lo studio dell' idrocotone e dei suoi derivati, noi non ci saremmo certamente occupati di questi corpi se, nostro malgrado, non fossimo stati condotti a farlo in seguito all' identità della metilidroootoina col dibenzoilidrocotone e della metilprotocotoina coll' ossileuco-tina. Avendo poi riconosciuto che l'idrocotone altro non è che l'etere trimetilico della floroglucina e non una sostanza di speciale ed ignota costituzione, ohe avesse bisogno di studii ulteriori diretti a determinarne la natura ohimica, abbiamo creduto di potere pubblicare i risultati delle nostre esperienze.

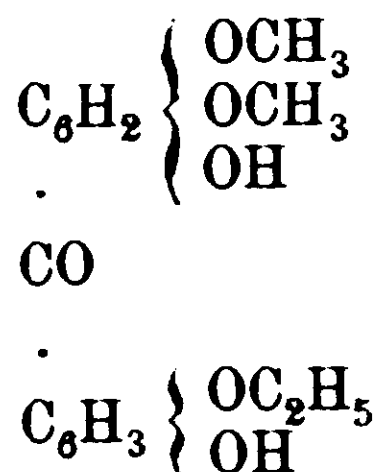
piperonilico nella protocotoina e nella metilprotocotoina e furono indirizzate appunto allo scopo di dimostrare l' esistenza dell' ossimetilene nella molecola di questi corpi. Noi siamo partiti dal fatto che la potassa alcoolica, in certi casi, saponifica l' ossimetilene, rispettando i gruppi ossimetilici. In questo modo avevamo potuto ottenere il dimetilapionolo dall'apione [1] ed in modo analogo abbiamo poi visto comportarsi anche l'acido piperonilico, che, per riscaldamento con potassa alcoolica in tubo chiuso, dà l'acido protocatecico :

$$\begin{matrix} C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2 \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_3{<}^{OH}_{OH} \\ \cdot \\ COOH \end{matrix}$$

Gli eteri metilici della piperonoilfloroglucina hanno invece un comportamento alquanto diverso e la reazione, che doveva servire a svelarne la costituzione, può ora essere considerata piuttosto come uno degli esempi atti ad illustrare l' azione delle soluzioni alcooliche di potassa, sui composti organici contenenti l' ossimetilene. Quest' ultimo offre, nel suo comportamento con le soluzioni alcooliche di potassa, largo campo agli studi ed in una prossima pubblicazione dimostremo a quali svariati resultati questa reazione possa condurre in differenti composti.

Nel nostro caso attuale, l' azione dell' alcali caustico non è indipendente dalla natura dell'alcool, che lo tiene in soluzione, perchè l'eliminazione del gruppo metilenico è accompagnata dall' introduzione del rispettivo radicale alcoolico. Scaldando la protocotoina con una soluzione di potassa in alcool metilico, si ottiene un prodotto, che ha probabilmente la seguente costituzione :

$$\begin{matrix} C_6H_2 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{matrix} \right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ OH \end{matrix} \right. \end{matrix}$$

[1] Gazz. chim. **19**, pag. 113.

impiegando invece come solvente l' alcool etilico risulta un composto etilato:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_5 \\ OH \end{array} \right. \end{array} ,$$

Azione della potassa

in soluzione di alcool metilico sulla protocotoina.

5 gr. di protocotoina vennero scaldati con 10 gr. di potassa e 10 cc. di alcool metilico in tubo chiuso a 150° per 6-8 ore. Dopo il riscaldamento nei tubi c'è pressione per idrogeno, sviluppatosi probabilmente in seguito ad una parziale e più profonda azione dell' alcali sulla materia organica, ed il loro contenuto è formato da una parte liquida, intensamente colorata in giallo, e da un composto solido, cristallizzato in prismi, spesso di notevoli dimensioni. Il tutto si scioglie completamente nell' acqua. La soluziono ottenuta, liberata dall'alcool rimasto in eccesso, non contiene materie estraibili con etere, ma dopo essere stata acidificata cede a questo una sostanza cristallina, che è il nuovo composto cercato. Per purificarlo si scioglie il prodotto in poco alcool e si lascia svaporare lentamente il solvente sull' acido solforico. In questo modo gran parte della materia cristallina viene a depositarsi e la parte che rimane in soluzione, trattenutavi dalla presenza di corpi resinosi, può venire da questi liberata per trattamento con acido acetico al 50 per cento.

Il composto così ottenuto venne cristallizzato più volte dall' alcool bollente per purificarlo del tutto. Fonde a 154-154°,5.

La sua composizione corrisponde alla formola suaccennata cioè:

$$C_{16}H_{16}O_6 ,$$

0,1886 gr. di sostanza dettero 0,4346 gr. di CO_2 e 0,0910 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{16}O_6$
C	62,84	63,16
H	5,36	5,26

in cui sono contenuti *tre gruppi ossimetilici*, come lo prova la seguente determinazione fatta seguendo il metodo di Zeisel.

0,2586 gr. di sostanza dettero 0,5953 gr. di AgI.

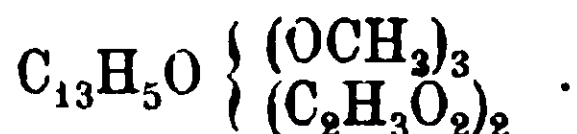
In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_7O_3(OCH_3)_3$
OCH_3	30,37	30,59

Siccome la protocotoina contiene due soli ossimetili, è provato, che per azione della potassa in soluzione d' alcool metilico, essa ne ha acquistato un terzo.

Il nuovo composto è di colore giallo-pallido, ma la tinta si mostra più carica che nella protocotoina. Si scioglie nell'alcool, nell'etere, nell'acido acetico diluito a caldo, poco nell'acqua bollente, punto in quella fredda. È solubile negli alcali caustici e viene precipitato dalle soluzioni alcaline dall'anidride carbonica. La sua soluzione idroalcoolica si colora col cloruro ferrico in rossobruno. L' acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione gialla intensa, l' acido nitrico forma con esso un liquido neroverdastro. Bollito con anidride acetica ed acetato sodico anidro dà un

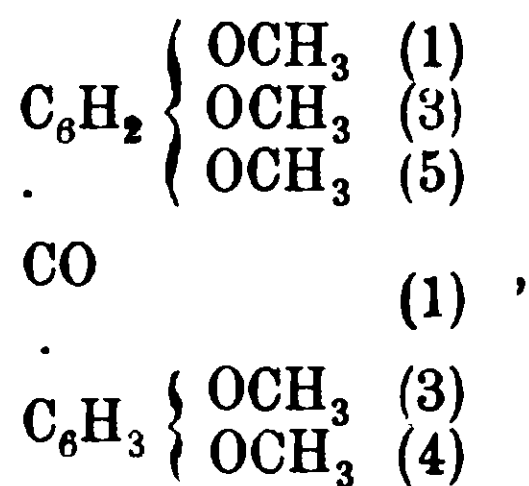
Diacetato ($C_{20}H_{20}O_8$), che si ottiene distillando l'anidride rimasta in eccesso, a pressione ridotta a b. m., e trattando il residuo con una soluzione diluita di carbonato sodico. La parte insolubile, cristallizzata più volte dall' alcool bollente, si presenta in forma di aghetti bianchi, raggruppati in mammelloni, che fondono a 126-127°. Per determinare la sua composizione, assai meglio d' un' analisi elementare, ha servito la seguente determinazione dell' ossimetile, determinazione che concorda con la formola:

$$C_{13}H_5O \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_3 \\ (C_2H_3O_2)_2 \end{array} \right. .$$

0,1732 gr. di sostanza dettero 0,3111 gr. di AgI.

	trovato	calcolato
$3(OCH_3)$	23,69	23,97 per cento

Il diacetato, che si scioglie facilmente nell'etere a freddo e nell'alcool ed acido acetico a caldo, è insolubile nell'acqua e negli alcali caustici. Bollito con questi si saponifica dando una soluzione gialla. Il cloruro ferrico non produce nessuna colorazione nella sua soluzione idroalcoolica. L'acido solforico lo scioglie con intensa colorazione gialla.

Trattando il composto primitivo, proveniente dalla protocotoina, con joduro metilico e potassa si forma un *derivato pentametilato*, che non può avere altra costituzione che la seguente :

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (5) \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \qquad\qquad\qquad (1) \quad , \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{array} \right. \end{array}$$

e deve essere considerato come l'*etere trimetilico della veratroilfloroglucina.*

A questo scopo 2 gr. del composto fondente a 154-154°,5 vennero scaldati con 2 gr. di joduro di metile ed una soluzione di 0,4 gr. di potassa in 10 cc. di alcool metilico per due ore in tubo a 100°. Svaporando il contenuto del tubo a b. m. rimane un residuo, che venne digerito con liscivia di potassa ed indi cristallizzato ripetutamente dall'alcool. In questo modo si ottengono squamette senza colore, che fondono a 157°.

L'esattezza della formola sopraindicata venne confermata dalla seguente determinazione dell'ossimetile, eseguita col metodo del Zeisel.

0,1268 gr. di materia dettero 0,4451 gr. di AgI.

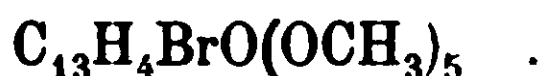
In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_5O(OCH_3)_5$
OCH_3	46,30	46,69

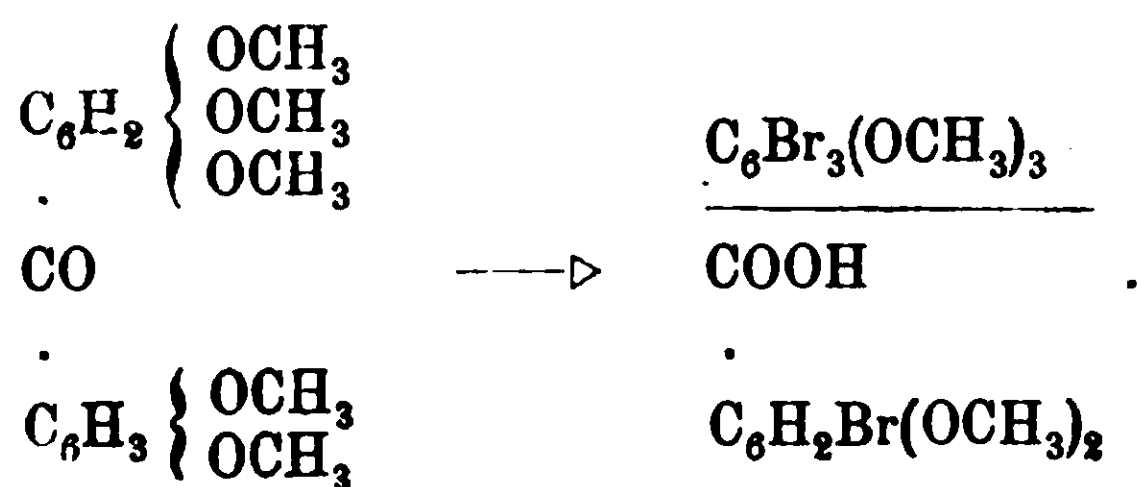
La veratroiltrimetilfloroglucina si scioglie a freddo nell'etere, a

caldo anche nell' alcool e nell' acido acetico glaciale, ma, a differenza del composto da cui deriva, è insolubile negli alcali caustici. In soluzione idroalcoolica non viene colorata dal cloruro ferrico; l'acido nitrico la scioglie con colorazione azzurra tendente al verde, l' acido solforico concentrato con colorazione gialla intensa.

La costituzione di questo interessante composto viene poi confermata dal suo comportamento col bromo. Se si tratta la veratroiltrimetilfloroglucina, sciolta nel cloroformio, con bromo fino a che questo non viene più assorbito, si ottiene, per svaporamento spontaneo del solvente, un residuo vischioso, il quale, cristallizzato dall'alcool bollente, si separa in forma di prismi senza colore, che fondono a 144°. Il prodotto così ottenuto è una *monobromoveratroiltrilmetilfloroglucina*,

$$C_{13}H_4BrO(OCH_3)_5 .$$

Come i derivati bromurati della benzoiltrimetilfloroglucina e della piperonoiltrimetilfloroglucina esso non dà più coll' acido nitrico una soluzione azzurra, ma vi si scioglie senza colorazione alcuna.

Impiegando un eccesso di bromo e facendolo reagire a caldo sulla soluzione cloroformica della veratroiltrimetilfloroglucina, avviene una scissione simile a quella che subiscono la benzoiltrimetilfloroglucina e la piperonoiltrimetilfloroglucina col medesimo trattamento: si forma, cioè, l' *etere trimetilico della tribromofloroglucina* ed un corpo, che passa nella soluzione di carbonato sodico e da questa precipita per acidificazione in forma di *acido bromoveratrico*. In questo caso anche il radicale acido viene parzialmente bromurato. Lo sdoppiamento può essere rappresentato col seguente schema:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6Br_3(OCH_3)_3 \\ \hline COOH \\ \cdot \\ C_6H_2Br(OCH_3)_2 \end{array} .$$

Trattando a caldo 1 gr. di veratroiltrimetilfloroglucina, sciolta nel cloroformio, con un eccesso di bromo ed eliminando poi questo ed il solvente a b. m., rimane un residuo cristallino, che venne bollito con carbonato sodico. La parte insolubile, cristallizzata dall'alcool, dette gli aghetti finissimi caratteristici della *tribromotrimetilfloroglucina*, che fondevano esattamente a 145°. Dal liquido alcalino si ottenne poi per acidificazione un precipitato bianco, che si fece cristallizzare, onde purificarlo, dall' acqua bollente, in cui non è molto solubile. Per raffreddamento si deposero aghettini bianchi, raggruppati, che fondevano a 181-182°.

Il composto, che ricorda anche pel suo punto di fusione l'acido veratrico (questo ultimo fonde a 179-181°), contiene bromo e l'analisi dette numeri, che concordano con quelli richiesti per un *acido monobromoveratrico.*

0,1503 gr. di sostanza dettero 0,2286 gr. di CO_2 e 0,0473 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_9H_9BrO_4$
C	41,48	41,38
H	3,49	3,44

Questa sostanza è molto probabilmente identica all' acido bromoveratrico ottenuto da Kaeta Ukimori Matsmoto, per diretta azione del bromo sulla soluzione acquosa dell'acido veratrico, sebbene egli abbia trovato per il suo prodotto, un punto di fusione un po' più elevato del nostro, cioè 183-184° [1].

La veratroiltrimetilfloroglucina si scinde con la potassa fondente in modo del tutto corrispondente ai due altri composti già menzionati, a cui essa tanto rassomiglia. Distillandola con potassa in una storta di vetro poco fusibile, immersa in un bagno di lega, passa una materia oleosa, che tosto si solidifica; cristallizzata dall' alcool acquoso fonde a 51-52° ed ha tutte le proprietà dell'*etere trimetilico della floroglucina*. La massa rimasta nella storta contiene notevoli quantità d' *acido protocatecico*, il quale evidentemente si sarà formato per saponificazione dell' acido veratrico [2].

[1] Berl. Ber. **11**, pag. 136.

[2] Vedi Körner. Gazz. chim. **6**, pag. 144.

La trimetilfloroglucina venne riconosciuta anche per mezzo del suo derivato tribromurato che fonde a 145°.

La costituzione del composto ottenuto direttamente dalla protocotoina, dal punto di fusione 154°,5, è, come s' è detto, molto probabilmente la seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_2OH \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)OH \end{array},$$

perchè, come si vedrà più avanti, in seguito al comportamento della metilprotocotoina con potassa in soluzione di alcool metilico, è assai inverosimile che in questa reazione si sostituisca col metile l'idrogeno dell'ossidrile floroglucinico. Ammettendo questa formola, il composto in parola sarebbe da chiamarsi *etere dimetilico della vaniltoilfloroglucina*, senza volere con ciò indicare se esso sia da riferirsi all'acido vanillinico piuttosto che all'acido isovanillinico.

Azione della potassa in soluzione di alcool metilico sulla metilprotocotoina.

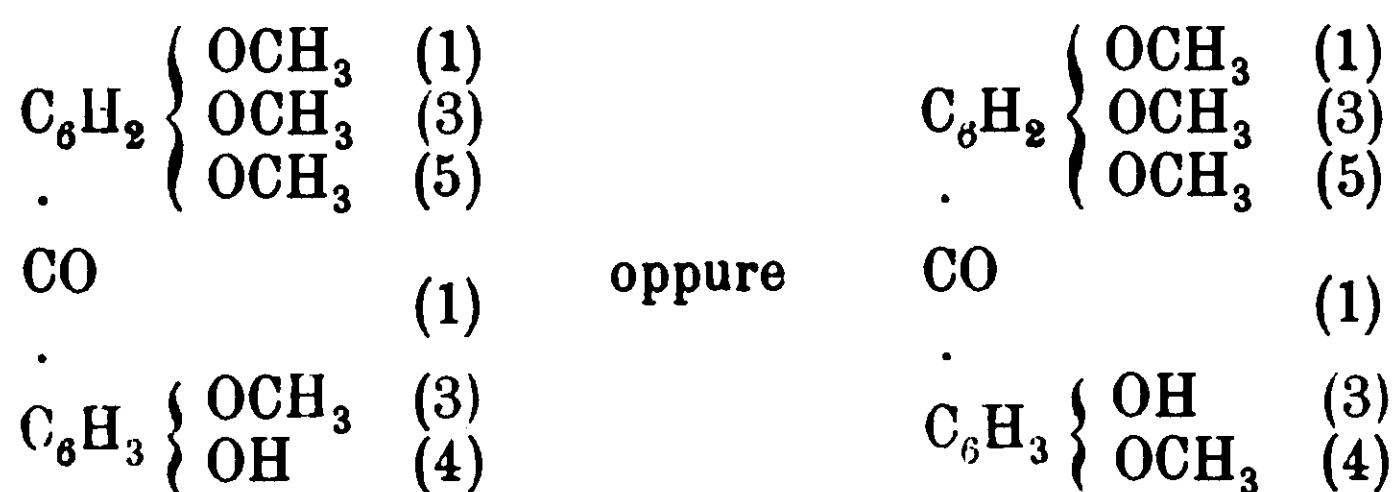
In questo caso la potassa alcoolica dà luogo alla formazione di due composti, la di cui separazione è alquanto difficile; di questi uno è identico alla vanilloildimetilfloroglucina già descritta, il secondo invece contiene quattro ossimetili e deve essere considerato come la vauilloiltrimetilfloroglucina, corrispondente alla sostanza da cui esso deriva, che è l' etere trimetilico della piperonoilfloroglucina.

L'esperienza venne eseguita, scaldando in tubo chiuso a 130-140° per 6 ore, 10 gr. di metilprotocotoina con 20 gr. di potassa e 20 cc. di alcool metilico. Aprendo il tubo sfugge un gaz infiammabile e la massa, che in principio non era colorata, si presenta dopo il riscaldamento con un intenso colore giallo. Nell' acqua si scioglie completamente e l' etere non esporta nulla dal liquido alcalino. Acidificando e ripetendo l' estrazione con questo solvente si ha un residuo, che conviene sciogliere a caldo nell' alcool, per

lasciare poi svaporare lentamente sull' acido solforico la soluzione ottenuta. Si depositano in questo modo dei cristalli colorati in giallo, mentre una notevole quantità di materia cristallina rimane ancora nella parte liquida e resinosa. Per separare la prima da quest'ultima si riprende il residuo, ottenuto per essiccamento sull' acido solforico, con acido acetico al 50 per cento, che scioglie la resina e lascia indietro il prodotto solido.

La parte cristallina ottenuta tanto dall' alcool, che dall' acido acetico è un miscuglio di due corpi, i quali si possono separare mediante un lungo e paziente frazionamento in soluzione alcoolica. Facendo ripetutamente cristallizzare dall'alcool il prodotto descritto, si ottiene, quale composto meno solubile, delle croste cristalline bianche, che fondono a 180^0, mentre la parte più solubile si separa in cristalli gialli, che fondono a 154^0,5.

Il primo corpo, quello che fonde a 180^0, ha la composizione corrispondente ad una delle seguenti formole:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (5) \end{array} \right. \\ CO \qquad\qquad\quad (1) \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (3) \\ OH & (4) \end{array} \right. \end{array} \qquad \text{oppure} \qquad \begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{ll} OCH_3 & (1) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (5) \end{array} \right. \\ CO \qquad\qquad\quad (1) \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{ll} OH & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{array} \right. \end{array}$$

e deve essere riguardato come l' *etere trimetilico della vanilloilfloroglucina*, in cui rimane indeterminata la natura del radicale acido, che può essere, anche in questo caso, vanillinico od isovanillinico.
0, 2270 gr. di materia dettero 0,5332 gr. di CO_2 e 0,1160 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{17}H_{18}O_6$
C	64,06	64,15
H	5,68	5,66

Il numero dei gruppi ossimetilici, determinato col metodo dello Zeisel, ha dato resultati, che s' accordano abbastanza bene con quelli richiesti dalla suaccennata formola:

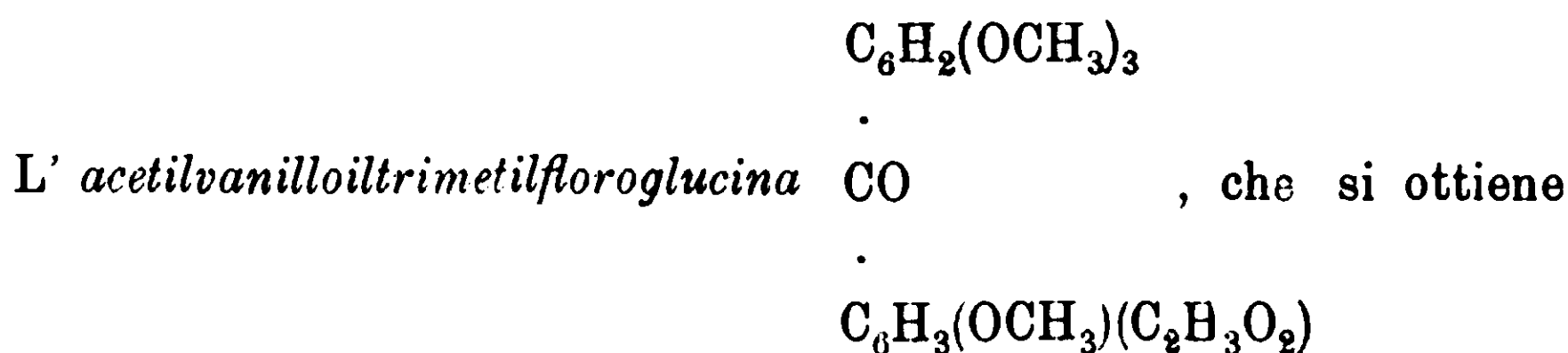
I. 0,2204 gr. di sostanza dettero 0,6375 gr. di AgI.

II. 0,2108 gr. di sostanza, proveniente da un' altra preparazione, dettero 0,6101 gr. di AgI.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $C_{13}H_6O_2(OCH_3)_4$
	I.	II.	
OCH_3	38,16	38,18	38,99

La piccola differenza deriva probabilmente da una non completa separazione delle due sostanze suaccennate, che è difficile ad effettuarsi. La composizione di questo etere tetrametilico viene inoltre confermata anche dalla analisi dell'acetato.

La vanilloiltrimetilfloroglucina si scioglie facilmente nell' etere e del pari nell'alcool caldo e nell'acido acetico glaciale. È insolubile nell'acqua, solubile negli alcali con colorazione gialla. La sua soluzione idroalcoolica si colora col cloruro ferrico in giallo, l'acido solforico dà un liquido giallo intenso, l'acido nitrico una soluzione gialloverdastra.

L' *acetilvanilloiltrimetilfloroglucina* $\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)(C_2H_3O_2) \end{matrix}$, che si ottiene dalla vanilloiltrimetilfloroglucina con acetato sodico ed anidride acetica, fonde, dopo alcune cristallizzazioni dall'alcool, a 170°.

La seguente determinazione degli ossimetili viene in appoggio della suindicata formola, sebbene anche in questo caso non abbia dato numeri perfettamente esatti.

0,2318 gr. di sostanza dettero 0,5875 gr. di AgI.

In 100 parti:

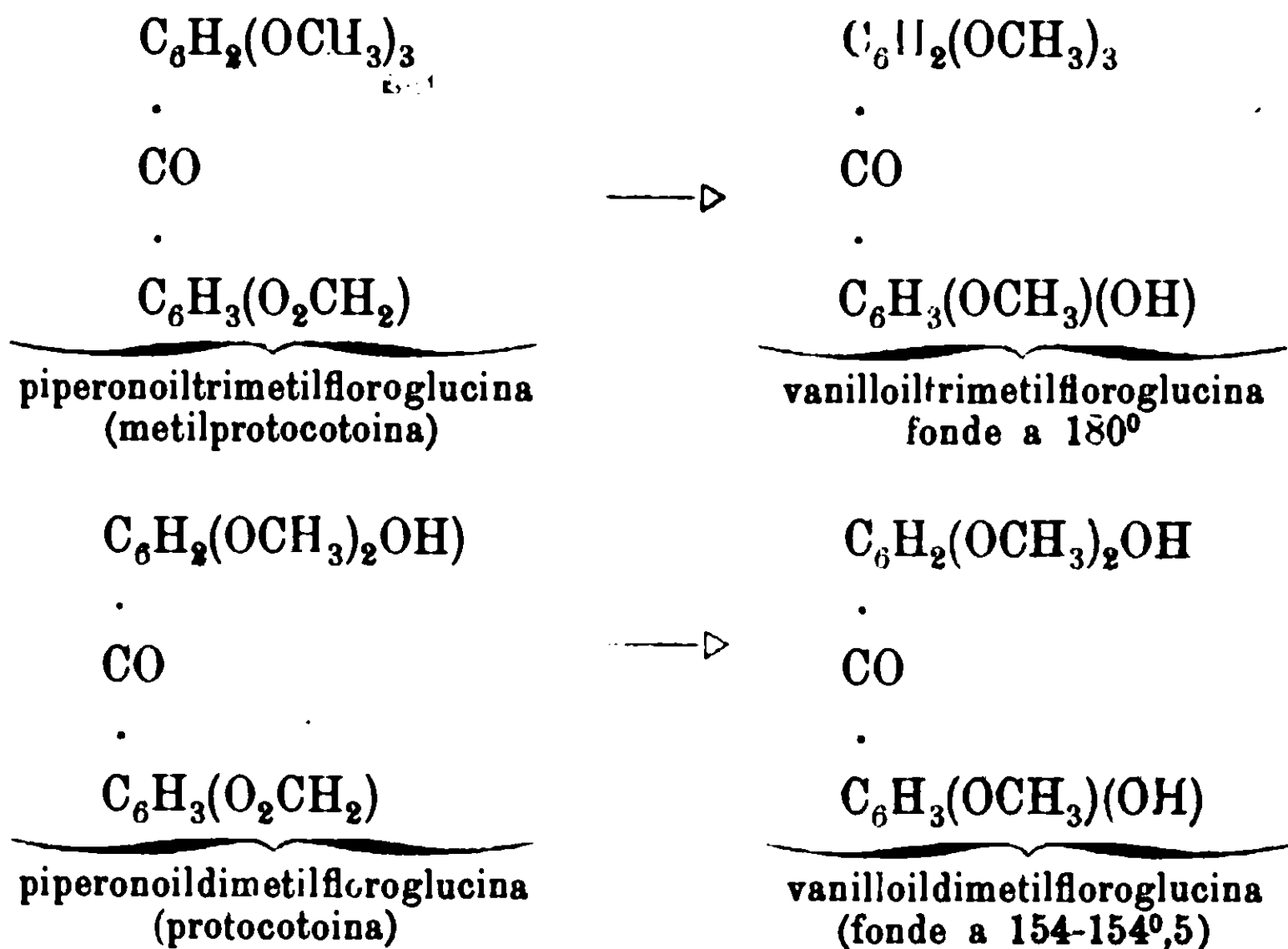
	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_5O(C_2H_3O_2)(OCH_3)_4$
OCH_3	33,43	34,44

L' acetato si scioglie nell' etere, nell' alcool caldo e nell' acido

acetico glaciale, non si colora in soluzione idroalcoolica col cloruro ferrico, e si comporta con gli acidi solforico e nitrico come il composto da cui deriva. La potassa lo scioglie soltanto all'ebollizione con colorazione gialla.

La trasformazione della piperonoiltrimetilfloroglucina (metilprotocotoina) in vanilloiltrimetilfloroglucina, per riscaldamento con la potassa in soluzione di alcool metilico, rende assai probabile che anche nel caso della piperonoildimetilfloroglucina (protocotoina) il metile entri nel radicale dell'acido protocatecico e che perciò la formola da noi attribuita al composto fusibile a 154-154°,5 sia esatta.

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(O_2CH_2) \end{matrix}}_{\text{piperonoiltrimetilfloroglucina (metilprotocotoina)}} \longrightarrow \underbrace{\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)(OH) \end{matrix}}_{\text{vanilloiltrimetilfloroglucina fonde a 180°}}$$

$$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_2OH) \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(O_2CH_2) \end{matrix}}_{\text{piperonoildimetilfloroglucina (protocotoina)}} \longrightarrow \underbrace{\begin{matrix} C_6H_2(OCH_3)_2OH \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)(OH) \end{matrix}}_{\text{vanilloildimetilfloroglucina (fonde a 154-154°,5)}}$$

La vanilloiltrimetilfloroglucina è un composto che merita un certo interesse, anche perchè ha la stessa composiziono di una sostanza di natura fenica, che Iobst e Hesse [1] ottennero nella fusione con potassa della leucotina e dell'ossileucotina (metilprotocotoina). Questo corpo di cui più sopra abbiamo fatto menzione venne chiamato da essi *Cotogenina* e gli venne attribuita la formola

$$C_{14}H_{14}O_5 \quad .$$

Come si vede dalla seguente comparazione della composizione

[1] L. Annalen l. c., pag. 44.

centesimale di questi corpi gli si adatterebbe ugualmente bene anche la formola della vanilloiltrimetilfloroglucina :

$$C_{17}H_{18}O_6 \ .$$

	trovato		calcolato per le formole	
	Ciamician e Silber	Iobst e Hesse	$C_{14}H_{14}O_5$	$C_{17}H_{18}O_6$
C	64,06	64,17	64,12	64,15
H	5,68	5,54	5,34	5,66

I due composti non sono certamente identici, perchè la cotogenina fonde, secondo i citati autori, a 210^0 e si colora in soluzione alcoolica col cloruro ferrico in verde intenso , mentre il corpo da noi ottenuto fonde a 180^0 e non dà col cloruro ferrico che una lieve colorazione gialla, però, siccome la teoria fa prevedere l' esistenza di due vanilloiltrimetilfloroglucine isomere , come è stato indicato più sopra, non è forse del tutto inverosimile il supporre che la cotogenina possa avere una simile costituzione. Noi ci riserbiamo di fare in seguito le esperienze necessarie per risolvere a questione.

Più sopra abbiamo accennato che la metilprotocotoina, oltre al composto che fonde a 180^0, di cui ci siamo finora occupati, dà per azione della potassa sciolta in alcool metilico un altro corpo, il quale si liquefà a 154^0,5. Quest'ultimo è identico alla vanilloildimetilfloroglucina , che si ottiene anche dalla protocotoina. L' identità venne indicata dalla corrispondenza delle forme cristalline, del punto di fusione e di tutte le altre proprietà. Una maggiore prova la si ebbe con la seguente determinazione dell'ossimetile ; 0,2182 gr. di sostanza dettero 0,4933 gr. di AgI.

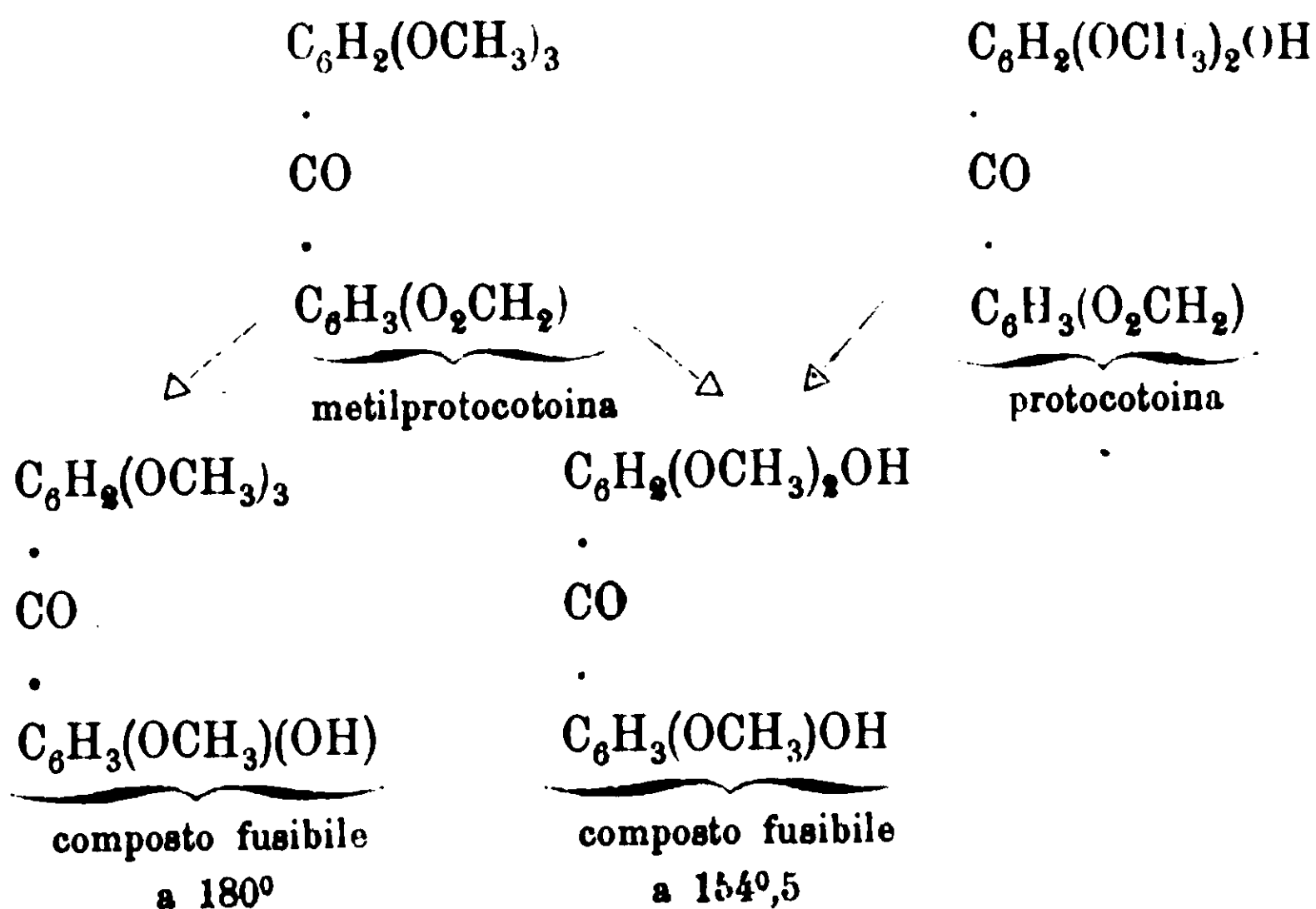
In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_7O_3(OCH_3)$
OCH_3	29,82	30,59

e la certezza risultò in fine dalla comparazione degli acetati. Anche il prodotto ottenuto dalla metilprotocotoina dette un acetato, che fondeva a 126-127^0 , come quello descritto più sopra , proveniente dalla protocotoina.

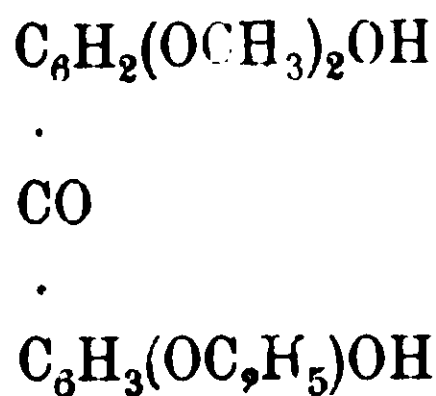
Si deve quindi ammettere che riscaldando la piperonoiltrimetilfloroglucina con potassa in presenza di alcool metilico, oltre alla sostituzione del metilene con un gruppo metilico nel radicale piperonilico, avvenga anche parzialmente la saponificazione di uno dei tre ossimetili nei residuo floroglucinico. La reazione è quindi da rappresentarsi nel seguente modo :

$$\underbrace{\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(O_2CH_2) \end{array}}_{\text{metilprotocotoina}} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_2OH \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(O_2CH_2) \end{array}}_{\text{protocotoina}}$$

$$\underbrace{\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)(OH) \end{array}}_{\text{composto fusibile a } 180^0} \qquad \underbrace{\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_2OH \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)OH \end{array}}_{\text{composto fusibile a } 154^0{,}5}$$

Diremo per ultimo che tanto la vanilloiltrimetilfloroglucina (p. f. 180⁰) che il miscuglio dei due prodotti (p. f. 180⁰ e p. f. 154⁰,5) danno, per trattamento con joduro metilico e potassa, il composto pentametilato, la veratroiltrimetilfloroglucina, descritta più sopra, che fonde a 157⁰.

Azione della potassa sulla protocotoina in presenza di alcool etilico.

Il prodotto che risulta facendo agire sulla protocotoina la potassa alcoolica ordinaria è, come s'è detto, assai probabilmente un composto della seguente struttura :

$$\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_2OH \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OC_2H_5)OH \end{array} ,$$

che preferiamo non designare col nome corrispondente alla sua natura chimica, perchè risulterebbe necessariamente troppo complicato. Ci asteniamo dal farlo tanto più volentieri in quantochè questa nuova sostanza presenta un interesse soltanto in riguardo alla sua origine. Essa serve a dimostrare come il metilene possa venire sostituito dal radicale etilico.

5 gr. di protocotoina vennero scaldati con 10 gr. di potassa e 10 cc. di alcool etilico per sei ore in tubo chiuso a 155°. Il prodotto della reazione, trattato come è stato indicato nei casi precedenti, venne fatto cristallizzare dall' alcool. Forma prismetti gialli, che fondono a 150-151°.

L'analisi dette numeri corrispondenti alla formola suaccennata.

0,2084 gr. di materia dettero 0,4920 gr. di CO_2 e 0,1078 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{17}H_{18}O_6$
C	64,39	64,15
H	5,75	5,66

Il metodo di Zeisel serve anche in questo caso a determinare il numero dei radicali alcoolici contenuti in forma eterea, solamente nel calcolo è necessario tenere conto che il joduro d'argento trovato si riferisce a due ossimetili ed un ossietile. Interpretando in questo modo il resultato dell'esperienza si trova una cifra, che corrisponde a quella richiesta dalla formola da noi proposta.

0,2432 gr. di sostanza dettero 0,5351 gr. di AgI.

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_5O(OH)_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)$
$[OC_2H_5 + 2(OCH_3)]$	33,39	33,64 per cento

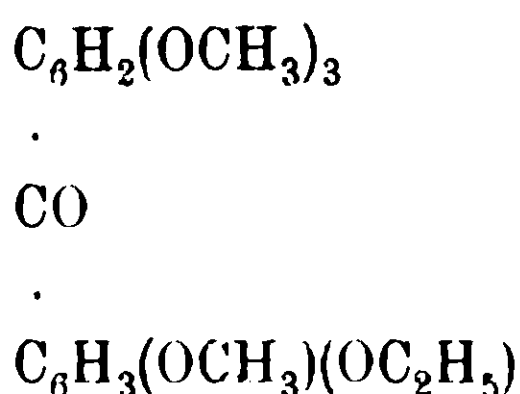
Il nuovo composto somiglia molto alla vanilloildimetilfloroglucina già descritta, con la quale ha comune la maggior parte delle proprietà.

Il diacetato, $C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)(C_2H_3O_2)_2$, forma tavole esagonali, che fondono a 118°. La sua composizione venne confermata determinando i radicali alcoolici in esso contenuti.

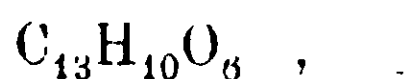
0,2204 gr. di materia dettero 0,3867 gr. di AgI.

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)(C_2H_3O_2)_2$
$[2(OCH_3) + OC_2H_5]$	26,63	26,61

Trattando il fenolo in parola con joduro metilico e potassa si ottiene facilmente il derivato completamente eterificato, che fonde a 162^0 ed avrà, senza dubbio, la seguente costituzione:

$$\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5) \end{array}$$

Per ultimo crediamo utile riunire nella seguente tabella tutte le sostanze finora note, che possono considerarsi quali derivati dell'1-3-5-*triossibenzofenone* e dell'1-3-5-*triossibenzoprotocatecone.*

Noi crediamo poi che probabilmente anche questi corpi si troveranno in natura e supponiamo che il principio colorante contenuto nel legno di Morus tinctoria L. (Maclura aurantiaca Nutt.), la *maclurina*, descritta molti anni or sono da Hlasiwetz e Pfaundler [1], la quale ha la composizione:

$$C_{13}H_{10}O_6 ,$$

altro non sia che il triossibenzoprotocatecone simmetrico. Essa si scinde analogamente ai composti descritti in questa Memoria, per azione della potassa e degli acidi in floroglucina ed acido protocatecico ed il suo colore giallo rende assai probabile, che si tratti d'un composto di natura chetonica. Noi ci riserbiamo di fare delle esperienze anche su questo argomento.

[1] Liebig's Annalen **127**, pag. 352.

Nome del composto	Autori [1]	P. f.	Formola empirica	Struttura
Derivati dell' 1-3-5-triossibenzofenone $C_6H_2\overbrace{(OH)_3}^{1-3-5} . CO . C_6H_5$.				
Idrocotoina	I. H.	98°	$C_{15}H_{14}O_4$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_2(OH)}^{1-3-5} . CO . C_6H_5$
Monobromoidrocotoina . . .	I. H.	147°	$C_{15}H_{13}BrO_4$	$C_6HBr(OCH_3)_2(OH) . CO . C_6H_5$
Bibromoidrocotoina	I. H.	95°	$C_{15}H_{12}Br_2O_4$	$C_6Br_2(OCH_3)_2(OH) . CO . C_6H_5$
Acetilidrocotoina	I. H.	83°	$C_{17}H_{16}O_5$	$C_6H_2(OCH_3)_2(OC_2H_3O) . CO . C_6H_5$
Bromoacetilidrocotoina . . .	I. H.	166°	$C_{17}H_{15}BrO_5$	$C_6HBr(OCH_3)_2(OC_2H_3O) . CO . C_6H_5$
Dibenzoilidrocotone ossia	I. H.	113°	$(C_{32}H_{32}O_8)$	
Metilidrocotoina	C. S.	113°	$C_{16}H_{16}O_4$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_3}^{1-3-5} . CO . C_6H_5$
Dibromodibenzoilidrocotone. .	I. H.	147°	$(C_{32}H_{30}Br_2O_8)$	
Bromometilidrocotoina . . .	C. S.	147°	$C_{16}H_{15}BrO_4$	$C_6HBr(OCH_3)_3 . CO . C_6H_5$
Tetrabromodibenzoilidrocotone.	I. H.	84°	$(C_{32}H_{28}Br_4O_8)$	
Bibromometilidrocotoina . . .	C. S.	85-86°	$C_{16}H_{14}Br_2O_4$	$C_6Br_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_5$
Biclorometilidrocotoina . . .	C. S.	81-82°	$C_{16}H_{14}Cl_2O_4$	$C_6Cl_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_5$
Derivati dell' 1-3-5-triossibenzoprotocatecone $C_6H_2\overbrace{(OH)_3}^{1-3-5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OH)_2}^{3-4}$				
Protocotoina	C. S.	141-142°	$C_{16}H_{14}O_6$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_2(OH)}^{1-3-5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(O_2CH_2)}^{3-4}$
Bibromoprotocotoina	C. S.	170°	$C_{16}H_{12}Br_2O_6$	$C_6Br_2(OCH_3)_2(OH) . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$
Acetilprotocotoina	C. S.	103°	$C_{18}H_{16}O_7$	$C_6H_2(OCH_3)_2(O . C_2H_3O) . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$
Bromoacetilprotocotoina . . .	C. S.	175°	$C_{18}H_{15}BrO_7$	$C_6HBr(OCH_3)_2(C_2H_3O_2) . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$

[1] I. H. indica Iobst e Hesse; C. S. indica Ciamician e Silber.

Nome del composto	Autori (¹)	P. f.	Formola empirica	Struttura
Derivati dell'1-3-5-triossibenzoprotocatecone $C_6H_2\overbrace{(OH)_3}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OH)_2}^{3\text{-}4}$				
Ossileucotina ossia	I. H.	133°,5	$(C_{34}H_{32}O_{12})$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_3}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(O_2CH_2)}^{3\text{-}4}$
Metilprotocotoina	C. S.	134-135°	$C_{17}H_{16}O_6$	
Bibromoossileucotina	I. H.	190-192°	$(C_{34}H_{30}Br_2O_{12})$	$C_6HBr(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$
Bromometilprotocotoina . . .	C. S.	——	$C_{17}H_{15}BrO_6$	
Tetrabromoossileucotina . . .	I. H.	159°	$(C_{34}H_{28}Br_4O_{12})$	$C_6Br_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(O_2CH_2)$
Bibromometilprotocotoina. . .	C. S.	159°	$C_{17}H_{14}Br_2O_6$	
Vanilloildimetilfloroglucina	C. S.	154-154°,5	$C_{16}H_{16}O_6$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_2(OH)}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OCH_3)(OH)}^{3\text{-}4}$
Diacetato corrispondente .	C. S.	126-127°	$C_{20}H_{20}O_8$	$C_6H_2(OCH_3)_2(C_2H_3O_2) . CO . C_6H_3(OCH_3)(C_2H_3O_2)$
Vanilloiltrimetilfloroglucina	C. S.	180°	$C_{17}H_{18}O_6$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_3}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OCH_3)(OH)}^{3\text{-}4}$
Acetato corrispondente . . .	C. S.	170°	$C_{19}H_{20}O_7$	$C_6H_2(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OCH_3)(C_2H_3O_2)$
Veratroiltrimetilfloroglucina	C. S.	157°	$C_{18}H_{20}O_6$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_3}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OCH_3)_2}^{3\text{-}4}$
Composto bromurato	C. S.	144°	$C_{18}H_{19}BrO_6$	$C_6HBr(OCH_3)_3 . CO . C_6H_3(OCH_3)_2$ (?)
Etere dimetilmonoetilico del triossibenzoprotocatecone . . .	C. S.	150-151°	$C_{17}H_{18}O_6$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_2(OH)}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OC_2H_5)(OH)}^{3\text{-}4}$
Diacetato corrispondente . .	C. S.	118°	$C_{21}H_{22}O_8$	$C_6H_2(OCH_3)_2(C_2H_3O_2) . CO . C_6H_3(OC_2H_5)(C_2H_3O_2)$
Etere metiletilico del trimetossibenzoprotocatecone	C. S.	162°	$C_{19}H_{22}O_6$	$C_6H_2\overbrace{(OCH_3)_3}^{1\text{-}3\text{-}5} . \overbrace{CO}^{1} . C_6H_3\overbrace{(OC_2H_5)(OCH_3)}^{3\text{-}4}$

Bologna, 27 marzo 1892.

(¹) I. H. indica Iobst e Hesse; C. S. indica Ciamician e Silber.

Sulla soluzione acquosa soprasatura di anidride carbonica;

nota di LEONARDO PRATESI.

(Giunta il 21 maggio 1892).

Due anni fa, in collaborazione dei signori Alfonso Tursini e Raffaele Amato, feci l'analisi di un'acqua termominerale di Contursi (Salerno). L'acqua era alla temperatura di 40° e ci diede i risultati seguenti :

Per 1000 grammi di acqua.

Residuo a 105°	gr. 3,6359
Residuo a 182°	„ 3,6100
Residuo calcinato, trattato con carbonato ammonico e seccato a 182°	„ 3,4747
Anidride carbonica totale (CO_2)	„ 3,1429
Idrogeno solforato (H_2S)	„ 0,0225
Iodo (I)	„ 0,00134
Bromo (Br)	„ 0,01044
Cloro (Cl)	„ 0,9889
Residuo alogeno dei solfati (SO_4)	„ 0,2402
Acido borico anidro (B_2O_3)	„ 0,0151
Silice (SiO_2)	„ 0,0396
Allumina (Al_2O_3), tracce di ossido ferrico (Fe_2O_3) ed anidride fosforica (P_2O_5)	„ 0,0030
Calcio (Ca), con piccole quantità di stronzio (Sr)	„ 0,3704
Magnesio (Mg)	„ 0,1380
Potassio (K) con tracce di cesio e di rubidio	„ 0,0850
Sodio (Na)	„ 0,7363
Litio (Li)	„ 0,0015
Ammoniaca	„ 0,0140

Da questi dati abbiamo dedotta la seguente composizione probabile di 1000 gr. di aoqua :

Ioduro di potassio (KJ)	gr.	0,00175
Bromuro di potassio (KBr)	„	0,01554
Cloruro di potassio (KCl) e tracce di cloruro di cesio e di rubidio	„	0,1516
Cloruro di sodio (NaCl)	„	1,5107
Solfato di sodio (Na_2SO_4)	„	0,3553
Bicarbonato sodico ($NaHCO_3$)	„	0,0997
Bicarbonato di litio ($LiHCO_3$)	„	0,0145
Bicarbonato di calcio ($CaH_2C_2O_6$) con piccole quantità di bicarbonato di stronzio	„	1,5001
Bicarbonato di magnesio ($MgH_2C_2O_6$). . . .	„	0,8395
Acido borico (H_3BO_3).	„	0,0267
Silice (SiO_2)	„	0,0396
Allumina (Al_2O_3), bicarbonato ferroso e acido fosforico	„	0,0030
Bicarbonato ammonico (NH_4HCO_3)	„	0,0550
Idrogeno solforato (H_2S)	„	0,0225
Anidride carbonica libera (CO_2) [1]	„	1,7605
Materie organiche		tracce
Acqua (per differenza).	„	993,59401
	Totale gr.	1000,00000

Come risulta da questa tabella, la quantità di gas acido carbonico trovata nell'acqua termominerale di Contursi, che ha la temperatura di 40° C., è di molto superiore a quella che indicano le note leggi sulla solubilità di questo gas. Certamente gli errori inevitabili in una analisi di acqua minerale possono sommarsi e gravare tutti sulla quantità di acido carbonico che il calcolo viene a dimostrare libero in soluzione; tuttavia, le differenze riscontrate nell' analisi dell' acqua termo-minerale di Contursi, erano troppo forti per poterle attribuire agli errori inerenti ai metodi seguiti; e d'altra parte anche altri analizzatori, di ben nota capacità, trovarono, in alcune acque minerali, quantità di gas acido carbonico, apparentemente troppo grandi.

Ritenni perciò che si potesse spiegare questo eccesso di gas, ammettendo una vera soprasaturazione; e per ciò verificare, dosai

[1] Corrispondente a litri 0,8903 a 0° e 760 mm..

la quantità di anidride carbonica che resta in soluzione in un'acqua, che, precedentemente saturata di acido carbonico a pressione elevata, si lascia per qualche tempo a temperatura e a pressione ordinaria.

Ecco come operai:

Feci uscire da un cosidetto *sifone* di acqua di Seltz commerciale, una certa quantità di acqua carbonica riempiendone quasi totalmente un palloncino tarato di circa 300 cc. e lasciata l'acqua a sè per circa mezz'ora, ne notai la temperatura e segnai la pressione atmosferica in quell'istante. Versai quindi nell'acqua una certa quantità di idrato di calcio di cui conoscevo il tenore in anidride carbonica, chiusi il recipiente, lo agitai bene, lo lasciai a sè per 24 ore e lo pesai; quindi, decantato il liquido limpido su filtro, introdotto il filtro nel palloncino contenente il carbonato calcico e l'eccesso di idrato calcico, determinai la quantità di acido carbonico mettendolo in libertà con acido cloridrico e raccogliendolo in un tubo a potassa col noto apparecchio di Fresenius-Classen.

Ecco i risultati ottenuti:

Temperatura dell'acqua 8^0 C.

Pressione barometrica ridotta 764^{mm},75.

Peso del palloncino coll'acqua e coll'idrato calcico.	gr.	362,1
Peso del palloncino vuoto	"	64,1
Peso dell'acqua e dell'idrato calcico	"	298,000
Peso dell'idrato calcico	"	6,977
Peso dell'acqua	"	291,023
Aumento di peso del tubo a potassa dopo l'assorbimento di CO_2	gr.	1,1516
Anidride carbonica contenuta nell'idrato calcico impiegato.	gr.	0,0196
Anidride di carbonica contenuta in 291,023 di acqua carbonica o in 289,091 di acqua pura . .	gr.	1,1320
Anidride carbonica contenuta in 1000 cc. (1) di acqua pura.	gr.	3,905

(1) Si considera 1000 gr. = 1000 cc. perchè la differenza fra il peso ed il volume non influirebbe sulla terza cifra decimale.

Per avere la quantità di anidride carbonica che esiste libera soluzione si deve dedurre la quantità di anidride che vi esiste combinata, e la semi-combinata. Perciò, determinai la penultima evaporando a secco in palloncino grammi 270,3 di acqua, essiccai il residuo a 180° e determinai il contenuto in CO_2; trovai gr. 0,07 per 1000 cc., quindi calcolai altrettanto di CO_2 semicombinato (il che non è esattissimo, ma non può avere alcuna influenza sulle conclusioni).

Quindi dalla quantità trovata cioè da . .	gr.	3,905
togliendo	„	0,146
si ha di CO_2 sciolto in 1000 cc. d'acqua . .	„	3,759

che in volume ridotto a 0° e 760mm dà

$$\frac{3,759}{1,9774} = \text{litri } 1,901 .$$

Secondo i dati di Bunsen il coefficiente di assorbimento del gas acido carbonico alla temperatura di 8° e alla pressione di 760mm è 1,2809; quindi il volume di questo gas che si scioglie in 1 litro di acqua alla temperatura di 8° e alla pressione di 764,74 è, ridotto a 0° e a 760mm

$$\frac{1,2809 \times 764,75}{760} = \text{litri } 1,2889 .$$

Feci una seconda determinazione servendomi di acqua distillata che saturai con anidride carbonica in un cosidetto seltzogeno, e che quindi lasciai all'aria per 1/4 d'ora.

Ecco i risultati :

Temperatura dell'acqua 9°,5.
Pressione barometrica 770,65.

Peso del palloncino coll'acqua e coll'idrato calcico	gr.	356,55
Peso del palloncino vuoto	„	62,30
Peso dell'acqua coll'idrato calcico	„	294,25
Peso dell'idrato calcico	„	4,61
Peso dell'acqua	„	289,64

Aumento di peso del tubo a potassa dopo l' assorbimento di CO_2	gr.	1,0741
Anidride carbonica contenuta nell'idrato calcico .	„	0,0130
Anidride carbonica contenuta in 289,64 d'acqua .	„	1,0611
e in 1000 gr. d'acqua carbonica	„	3,663
e in 1000 gr. o 1000 cc. di acqua distillata. .	„	3,676

in volume litri

$$\frac{3,676}{1,9774} = 1,858 .$$

Secondo Bunsen una soluzione acquosa semplicemente satura di gas, nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione deve contenere

$$\frac{1,208 \times 770,65}{760} = \text{litri } 1,225 .$$

di gas acido carbonico ridotto a 0^0 e 760^{mm}.

Riassumendo abbiamo :

Per 1 litro	CO_2 trovato in litri a 0^0 a 760 mm.	CO_2 calcolato secondo Bunsen in litri a 0^0 e 760 mm.
Acqua di Seltz industrialo, lasciata per $^1/_2$ ora alla temperatura di 8^0 e alla pressione di $764^{mm},75$ . .	1,901	
Acqua semplicemente satura di CO_2 nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione.		1,289
Acqua di Seltz fatta con acqua distillata. lasciata per $^1/_2$ ora alla temperatura di $9^0,5$ e alla pressione di $770^{mm},65$	1,858	
Acqua semplicemente satura di CO_2 a $9^0,5$ e $770^{mm},65$		1,225

Nel primo caso si hanno 612 cc. e nel secondo 633 di CO_2 in più. Ciò dimostra che l'acqua che proviene da acqua saturata con anidride carbonica sotto pressione, lasciata per poco tempo a temperatura e a pressione ordinaria, contiene una quantità di CO_2 molto maggiore di quella che si trova in una soluzione semplicemente satura.

In queste condizioni possono evidentemente trovarsi molte acque minerali nel momento in cui si raccolgono.

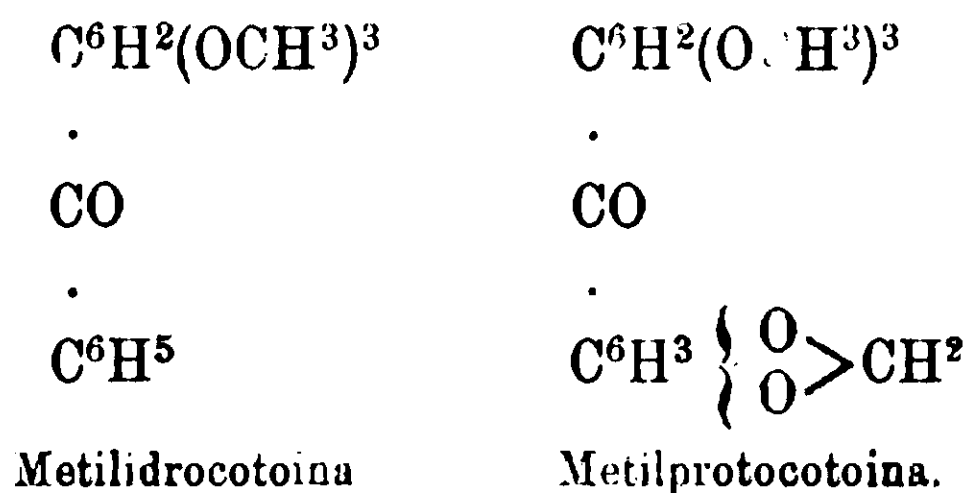
Napoli. R. Istituto Tecnico

Azione del pentacloruro di fosforo sulla metilidrocotoina e sulla metilprotocotoina;

nota di PIETRO BARTOLOTTI.

(*Giunta il 24 maggio 1892*).

Ciamician e Silber [1] hanno trovato nell' idrocotoiua del commercio una nuova sostanza, che essi hanno chiamato *protocotoina*, la quale per la sua costituzione chimica, dalla prima differisce soltanto per un gruppo biossimetilenico. Di questi due principii delle corteccie di *coto* gli stessi autori hanno preparato i rispettivi eteri metilici. Le relazioni fra questi eteri sono espresse dalle seguenti formule :

$C^6H^2(OCH^3)^3$	$C^6H^2(OCH^3)^3$
.	.
CO	CO
.	.
C^6H^5	$C^6H^3 \left\{ \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle CH^2$
Metilidrocotoina	Metilprotocotoina.

Per lo studio della struttura chimica di queste sostanze è molto interessante il comportamento di esse col pentacloruro di fosforo.

(1) Berl. Ber. **24**, 2977. — Gazz. chim. **21**, II, 473.

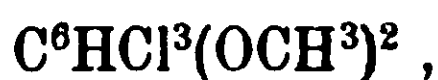
Infatti per l'azione del pentacloruro di fosforo sulla idrocotoina e sulla protocotoina, insieme ad altri prodotti secondarii, s'ingenera lo stesso composto clorurato :

$$C^8H^7Cl^3O^2 ,$$

ed anche dai loro eteri metilici corrispondenti si ottiene un solo composto clorurato della formola :

$$C^9H^9Cl^3O^3 .$$

I citati autori hanno emesso la ipotesi che questi due prodotti di decomposizione altro non sieno che eteri metilici di fenoli clorurati, ed hanno assegnato al primo la formula :

$$C^6HCl^3(OCH^3)^2 ,$$

ed al secondo la formula :

$$C^6Cl^3(OCH^3)^3 .$$

Vale a dire mentre il primo sarebbe l' etere dimetilico di un biossibenzolo clorurato , il secondo invece sarebbe un triclorotrimetossilbenzolo.

Le mie ricerche hanno avuto per iscopo di determinare la struttura del secondo composto clorurato, e quindi la natura del fenolo contenuto nella idrocotoina e nella protocotoina.

Siccome tanto la metilidrocotoina, come la metilprotocotoina nel trattamento con pentacloruro di fosforo dànno lo stesso prodotto clorurato $C^9H^9Cl^3O^3$, così ho metilato la idrocotoina commerciale, la quale contiene una certa quantità di protocotoina. La metilazione fu eseguita a b. m. in un pallone con refrigerante a ricadere, congiunto ad una colonna di mercurio per aumentare la pressione nell'interno dell'apparecchio. Gr. 100 d'idrocotoina commerciale furono aggiunti a gr. 32 di potassa caustica, sciolti in 200 cc. di alcool metilico. Dopo completa soluzione e dopo raffreddamento si aggiunsero 100 gr. di joduro metilico, e si scaldò per 6 ore a b. m.. Compiuta la reazione, distillato l'alcool metilico e l'eccesso di joduro metilico, fu aggiunta acqua al residuo. Si ottiene così

una poltiglia, che col tempo si solidifica. Il prodotto fu trattato con potassa, per asportare la idrocotoina e la protocotoina inalterata, poi cristallizzato dall'alcool. Questo prodotto fu scomposto a 20 gr. per volta con 120 gr. di pentacloruro di fosforo, scaldando la mescolanza in una storta fino a completa distillazione dell' ossicloruro di fosforo e del tricloruro, che nella reazione si formano. Trattato poi il distillato ed il residuo con acqua, i liquidi riuniti furono distillati a vapore. Da principio passano delle goccie di triclorotoluene $C^6H^5CCl^3$, poi passa in notevole quantità il composto clorurato $C^9H^9Cl^3O^3$.

Questo etere clorurato fu purificato facendolo cristallizzare alcune volte dall' alcool. Si presenta cristallizzato in minuti aghi, la cui soluzione alcoolica per raffreddamento si rapprende spesso in una massa semisolida bianchissima; i cristalli fondono a 130-131°.

Che la formula di questo composto sia semplice, e non un multiplo, lo dimostra la seguente determinazione di peso molecolare, eseguita, coll'apparecchio di Beckmann, in soluzione acetica:

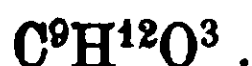
Concentr.	Abbass.	Peso molecolare trovato	Calcolato per $C^9H^9Cl^3O^3$
1,2276	0°,17	281	271,5

Per determinare la natura chimica di questo composto ho tentato di eliminarvi il cloro per riduzione con sodio ed alcool, con la speranza di ottenere uno dei tre metossilbenzoli conosciuti.

Gr. 4 di sostanza furono disciolti in cc. 200 di alcool assoluto in apparecchio a ricadere a b. m., poi si aggiunse a piccole porzioni del sodio fino a saturarne l' alcool. Fin dal principio della reazione il liquido s'intorbida per separazione di cloruro di sodio. Terminata la riduzione fu aggiunta acqua; si ottiene così un liquido leggermente giallo, il quale fu distillato in corrente di vapore acqueo. Da principio passa l' alcool, poi sulle pareti del refrigerante comincia a depositarsi un corpo bianco, che distilla con grande facilità; esso in gran parte rimane sospeso nell' acqua distillata, la quale per raffreddamento depone quasi per intiero anche quelle piccole quantità, che tiene disciolte a caldo.

La sostanza distillata a vapore fu raccolta su filtro, poi cristallizzata dall'alcool acquoso. Da questo solvente alcune volte si separa sotto forma di gocce oleose, che poi si rapprendono in massa

solida, ma precipitando cautamente con acqua la soluzione alcoolica calda si ottengono minuti cristallini splendenti e bianchissimi, che fondono a 52°,5. Il composto non contiene affatto cloro, è solubilissimo nell'alcool, etere, benzolo, etere acetico. È molto importante il suo modo di comportarsi con l'acido nitrico concentrato; trattato con questo reattivo si discioglie con bella colorazione azzurra; aggiungendo acqua si separa una sostanza solida del medesimo colore.

L'analisi dette numeri che conducono alla formula:

$$C^9H^{12}O^3 .$$

Gr. 0,1813 di sostanza fornirono gr. 0,4281 di CO^2 e gr. 0,1178 di H^2O

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{12}O^3$
C	64,39	64,29
H	7,22	7,14

La grandezza molecolare fu determinata per mezzo della densità di vapore. La determinazione fu eseguita coll' apparecchio di V. Meyer, nei vapori di difenilammina, che bolle a 310°.

Gr. 0,1007 di sostanza spostarono 14,6 cc. di aria, misurati alla temperatura di 10° e a 754 mm. di pressione. Su questi dati si calcola rispetto all'aria, presa per unità, la densità:

trovato	calcolato per la formola $C^9H^{12}O^3$
5,65	5,82

Il cloro è stato adunque completamente sostituito dall'idrogeno, e il rendimento infatti è teorico; la formula di questo etere dovrebbe quindi essere:

$$C^6H^3(OCH^3)^3 ,$$

vale a dire sarebbe l'*etere trimetilico di un fenolo trivalente.*

Difatti la determinazione degli ossimetili, eseguita col metodo di Zeisel, fece conoscere la presenza di tre ossimetili nella molecola.

Gr. 0,1896 di sostanza fornirono gr. 0,7921 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^3(OCH^3)^3$
OCH^3	55,14	55,36

Gli eteri trimetilici dei tre fenoli trivalenti sono stati studiati da W. Will (1), il quale ne riassume le proprietà nel seguente quadro:

	Trimetilfloroglucina	Trimetilossidrochinone	Trimetilpirogallolo
Punto di fus.	52°,5	liquido	47°
Punto di eboll.	256°	247°	235°,5
Contegno verso HNO_3 conc.	Colorazione azzurra dolla soluzione. Si separa una sostanza azzurra cristallina.	Colorazione rosso-arancio. Si separa un nitro-derivato bruno.	Colorazione rosso-arancio. Si separa una mescolanza cristallina gialla.

Come facilmente si vede, i caratteri dell'etere trimetilico da me ottenuto corrispondono perfettamente coll'etere trimetilico della floroglucina.

Sebbene queste coincidenze fossero sufficienti per caratterizzare l'etere da me ottenuto, pure ne fu preparato anche il composto bromurato, per vedere se anche esso coincideva colla tribromotrimetilfloroglucina di Will (2).

All'etere metilico, seccato nel vuoto in presenza di acido solforico, fu aggiunto un eccesso di bromo. La reazione è viva; lasciato svaporare l'alogeno non assorbito, rimane un residuo cristallino, che scolorato completamente con anidride solforosa, e fatto cristallizzare alcune volte dall'alcool, si presenta sotto forma di sottili aghi setacei, che dalla soluzione alcoolica spesso si rapprendono in massa semisolida, precisamente come nel caso dell'etere

(1) Berl. Ber. **21**, 614.

(2) Berl. Ber. **21**, 603.

clorurato $C^9H^9Cl^3O^3$, al quale molto assomiglia nell' aspetto. Il bromo-derivato fonde a 145°, come quello di Will. Per maggiore sicurezza ne fu fatta anche una determinazione di bromo.

Gr. 0,1694 di sostanza fornirono gr. 0,2356 di AgBr.

In 100 parti :

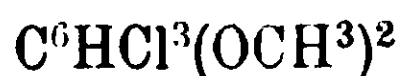
	trovato	calcolato per $C^9H^9Br^3O^3$
Br	59,15	59,26

I risultati di queste ricerche confermano adunque la supposizione già emessa da Ciamician e Silber, che cioè il composto clorurato ottenuto dalla metilidrocotoina e dalla metilprotocotoina altro non sia che l' etere trimetilico clorurato di un fenolo contenuto in quelle sostanze. Questo fenolo è trivalente, ed è la *floroglucina;* il composto clorurato da me ridotto con idrogeno nascente è quindi l' etere trimetilico della tricloroflorogluсina. La sua struttura e quella dell' etere che ne deriva sono da rappresentarsi colle seguenti formule :

$$C^6Cl^3 \begin{cases} OCH^3 & (5) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (1) \end{cases} \qquad C^6H^3 \begin{cases} OCH^3 & (5) \\ OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (1) \end{cases}$$

Per conseguenza tanto la idrocotoina come la protocotoina devono essere considerate come *derivati dell' etere dimetilico della floroglucina.*

Il composto clorurato della formula

$$C^6HCl^3(OCH^3)^2$$

sarà certamente l'etere dimetilico della *triclororesorcina.*

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università; marzo 1892.

Determinazione del luogo chimico nei diossitiobenzoli;

nota V^a di G. TASSINARI.

(Giunta il 25 maggio 1892).

P. Griess nei suoi bei lavori sui diazoderivati della benzina (Ann. Chem. Pharm. 61, pag. 39) aveva osservato che l'idrogeno solforato reagisce su di essi, senza tuttavia approfondire lo studio dei corpi che ne derivano: più tardi Graebe e Mann (Berl. Ber. XV, pag. 1683) riprendendo questo soggetto, constatavano che tanto i solfori alcalini, quanto l'idrogeno solforato, precipitano dai sali di diazobenzoli delle sostanze pochissimo stabili, le quali per decomposizione spontanea (alle volte esplosione) producono del solfuro e bisolfuro di fenile. O. Städler (Berl. Ber. XVII, 2075) ha mostrato che anche i solfidrati organici grassi ed aromatici reagiscono sui sali di diazobenzol al modo dell' idrogeno solforato e dei solfuri alcalini, esprimendo l'idea che quei precipitati gialli esplosivi siano dei diazotioeteri della formola $C_6H_5—N = N—S—C_6H_5$ i quali decomponendosi con sviluppo di azoto producono poi il solfuro del radicale adoperato.

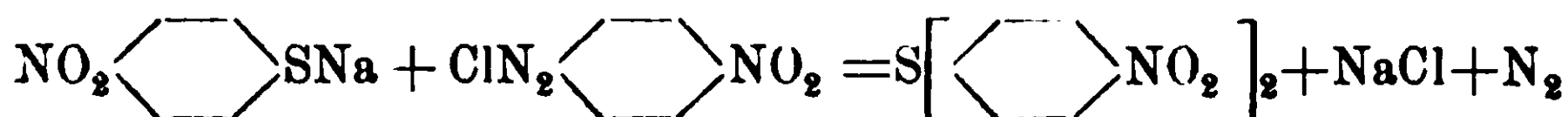
La poca stabilità di questi supposti diazotioeteri rende assai difficile il determinarne la composizione, e confermarne sperimentalmente la costituzione loro attribuita, ciò nondimeno essa è assai verosimile, e indipendentemente da ciò viene ad essere indicata una reazione piana per arrivare a dei solfuri di struttura determinata.

Mentre ero occupato a preparare il materiale occorrente per ottenere dei diossitiobenzoli di struttura determinata e poterli paragonare con quelli da me ottenuti, comparve un lavoro di Ziegler (Berl. Ber. XXIII, 2469) coi medesimi concetti direttivi, ma con scopi diversi, percui ho proseguito in questa ricerca che ha per me un interesse speciale.

Diparadiossitiobenzolo.

Facendo agire del paranitrotiofenol sopra un salo di diazoparanitrobenzol, nel caso che la reazione studiata dallo Städler sia

estensibile anche ai nitroderivati, era da aspettarsi un paranitrosolfuro di fenile secondo l'equazione:

$$NO_2\langle\quad\rangle SNa + ClN_2\langle\quad\rangle NO_2 = S\left[\langle\quad\rangle NO_2\right]_2 + NaCl + N_2$$

Evidentemente, ottenuto un tale solfuro avrei potuto convertirlo in una tioanilina ed in un diossitiobenzolo.

Quantunque io abbia operato in condizioni svariate, dal prodotto della reazione ho potuto isolare solo una piccola quantità di un corpo fondente a 181°: che ho constatato essere il bisolfuro di paranitrofenile $[SC_6H_4NO_2]_2$ p. f. 181° descritto dal signor Willgerodt (Berl. Ber. XVIII, 333) quale prodotto di ossidazione del paranitrotiofenol, percui non ho più insistito in questa reazione, ed ho tentato un'altra via.

Ho diazotato della paranitranilina e nella soluzione, raffreddata con ghiaccio, ho versato una soluzione acquosa di idrogeno solforato finchè si formava precipitato. Si separavano dei fiocchi gialloranciati, che a bassa temperatura si decomponevano lentamente, sviluppando azoto, e formando da ultimo una resina scura e molle. Questa resina non contiene il desiderato solfuro, ma molto zolfo libero, la cui presenza ho attribuito a decomposizione totale del diazotioetere.

Un resultato analogo ottenni dalla metanitranilina.

Nel caso che questa decomposizione totale del diazotioetere sia da attribuirsi alla presenza del gruppo nitro nel fenile, potevano sperarsi migliori risultati dalla parafenetidina, sostanza che contiene un gruppo sostituente meno attivo del gruppo nitro, e nella quale l'ossidrile è sottratto all'azione dell'acido nitroso.

Diazotando della parafenetidina, e poi facendovi agire dell'idrogeno solforato, si ottengono dei fiocchi giallo-ranciati, i quali molto lentamente alla temperatura ordinaria, in poche ore se scaldati dolcemente, si decompongono con sviluppo d' azoto, convertendosi in una resina scura e molle.

Da essa l' alcool estrae delle tracce di sostanza cristallina, e molte resine incristallizzabili; il toluol estrae dello zolfo.

La poca sostanza cristallina che mi è riescito di estrarre (alcuni

milligrammi da quasi cento grammi di parafenetidina [1] ha lo stesso aspetto e punto di fusione del diossitiofeuetol $S(C_6H_4OC_2H_5)_2$ p. f. 51-58^0 che ho preparato dal diossitiobenzol fondente a 150-151^0.

Questo risultato quantunque non sufficiente a dimostrare che il dioseitiobenzolo che si ottiene dal fenol col cloruro di zolfo è un diparaderivato, mi ha però suggerito di provare colla parabromoanilina, che contiene un sostituente ancora meno attivo del gruppo nitro e dell'ossietile, ed il fatto ha giustificato la previsione.

Diazotando della parabromoanilina purissima e poi facendovi agire dell' idrogeno solforato ho ottenuto una rendita in solfuro molto migliore che negli altri casi: tanto da permettermi uno studio accurato delle sue proprietà [2].

Trattando della parabromoanilina, come nei casi precedenti, ho ottenuto una resina dalla quale l' alcole estrae circa il 10 $^0/_0$ di sostanza cristallina colorata in giallo scuro, che, greggia, fonde da 90^0-100^0.

Sciogliendola nel solfuro di carbonio, in cui è molto solubile anche a freddo, e lasciando evaporare lentamente, si depongono due specie di cristalli. Gli uni sono in piccolissima quantità, rossi ed aghiformi, altri sono tavole e rappresentano il prodotto principale.

I cristalletti rossi fondono solo a 205-206^0, contengono zolfo, azoto, e bromo, e bruciano vivamente su lamina di platino, ma non ne ebbi abbastanza per l' analisi. Sono probabilmente un nitroderivato.

Gli altri cristalli tabuliformi, separati meccanicamente dai primi, e ricristallizzati dall'alcole, si hanno in scagliette bianche madreperlacee che fondono costantemente a 112-113^0 (App. di Roth).

Questa sostanza è solubilissima nel solfuro di carbonio e nel benzol, poco nell' alcool a freddo, insolubile affatto nell' acqua. Si volatilizza solo sopra 200^0 nel vuoto, è molto resistente all'azione

[1] Soddisfo quì al dovere di ringraziare caldamente la Ditta Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co in Elberfeld che mi ha regalato pei miei studii una notevole quantità di orto e paranitranisol, e paranitrofenetol.

[2] Dal comportamento dei diazoderivati della p-nitralina, della p-fenetidina, e della p-bromoanilina risulta che il modo di decomporsi del relativo diazotioetere e la conseguente rendita in solfuro, non dipende tanto dalla massa dei sostituenti quanto dal loro carattere chimico.

dell' acido nitrico, percui per dosarne lo zolfo non può usarsi il metodo di Carius.

Dalle analisi risulta essere un solfuro di bromofenile della formola $S(C_6H_4Br)_2$.

Ora il signor Kraft già da molti anni (Berl. Ber. VII, 1164) ha ottenuto dalla tioanilina un corpo della stessa formola p. f. 109-110° e lo trovò identico col solfuro di bromofenile preparato bromurando il solfuro di fenile.

Un accurato confronto di quest'ultima sostanza con quella ottenuta dalla p-bromoanilina mi ha mostrato che essi sono identici.

Ossidandoli essi producono lo stesso ossisolfone $SO_2(C_6H_4Br)_2$ p. f. 174-175°.

Non essendovi alcun motivo plausibile per dubitare che il solfuro di bromofenile che ho ottenuto dalla p-bromoanilina, sia un diparaderivato, devesi ammettere che lo sia anche il diossitiobenzolo che si forma per azione di cloruro di zolfo sul fenol, e tutti i seguenti corpi legati fra loro da relazioni genetiche.

$S(C_6H_4Br)_2$ p. f. 112-113°	dalla tioanilina dal solfuro di fenile dalla p-bromoanilina
$S(C_6H_4Cl)_2$ p. f. 88-89°	dal solfuro di fenile dalla tioanilina
$S(C_6H_4NH_2)_2$ p. f. 106°.	
$S(C_6H_4OH)_2$ p. f. 150-151°	dalla tioanilina dal cloruro di zolfo e fenol
$SO_2(C_6H_4OH)$ p. f. 240-241°	dal fenol ed acido solforico dal diossitiobenzolo p.f. 150-151°

Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico. Mantova 22 maggio 1892.

Impiego esteso dell' acido arsenioso nell' analisi volumetrica;

nota di RODOLFO NAMIAS.

(*Giunta il 25 maggio 1892*).

Preparazione della soluzione di acido arsenioso. — La soluzione di cui io mi servo a differenza di quella che si è usata sin quì nell'analisi volumetrica, uso del resto limitatissimo, non è alcalina. Io l'ottengo sciogliendo gr. 8 circa di acido arsenioso puro ridotto in polvere finissima in una soluzione concentrata di acetato di ammonio e portando poi il liquido ad un litro. Perchè l'acido arsenioso si porti completamente in soluzione è necessario riscaldare il liquido per lungo tempo a 100° in presenza di una sufficiente quantità di acetato d' ammonio (gr. 80 circa) e d' acqua (cc. 300 a 400). Si potrebbe credere che l'acetato d'ammonio agisse, almeno in parte, chimicamente sull' acido arsenioso dando luogo alla formazione di arsenito d' ammonio ed acido acetico. Ciò realmente non si verifica perchè la soluzione non dimostra che una debolissima acidità dovuta all'acido arsenioso.

La soluzione preparata nel modo che ho detto, non lascia depositare particella d'acido arsenioso nemmeno dopo tempo lunghissimo, ed è molto meno soggetta ad ossidarsi della soluzione alcalina di acido arsenioso.

Una proprietà analoga è posseduta dal cloruro d'ammonio. Una soluzione concentrata di questo sale scioglie pure l'acido arsenioso; però ne discioglie una quantità minore che la soluzione d'acetato e impiega, per scioglierlo, un tempo molto più lungo. Oltracciò se la soluzione di acido arsenioso non è molto diluita può succedere che col tempo si depositi un po' dell'acido stesso.

Titolazione della soluzione di acido arsenioso. — La titolazione dell'acido arsenioso si fa a mezzo di una soluzione titolata di iodio (contenente gr. 0,01 circa di iodio per 1 cc.). Sin quì si è creduto sempre che la determinazione esatta dell' acido arsenioso a mezzo del iodio non potesse farsi che in soluzione contenente un eccesso di bicarbonato di sodio. Io ho constatato che la soluzione di acido arsenioso nell' acetato d' ammonio può essere esattamente titolata

a mezzo del iodio, anche in presenza di una quantità più o meno rilevante di acido acetico libero. Per constatare ciò ho preso una soluzione di arsenito sodico; in una porzione ho fatto la titolazione col iodio seguendo il metodo solito e in un' altra porzione uguale ho fatto la titolazione dopo aver aggiunto dell'acetato d'ammonio e dell'acido acetico. I risultati sono stati assolutamente identici.

Devesi osservare che la soluzione di acido arsenioso nell'acetato d'ammonio, acido o no di acido acetico, agisce più lentamento da riduttore sul iodio che la soluzione alcalina. Perciò accade, quando si è vicini al termine della reazione, che una goccia di soluzione cadendo nella soluzione di arsenito dà la colorazione bleu del ioduro d'amido, la quale colorazione dopo pochi secondi scompare.

Si deve cessare di aggiungere solo iodio quando il liquido rimane stabilmente colorato. L' inconveniente accennato può essere quasi completamente tolto se si ha l'avvertenza di riscaldare previamente la soluzione di acido arsenioso a 60-70°. Ciò non diminuisce per nulla l'esattezza della determinazione e la rende più rapida.

La soluzione di acido arsenioso nel cloruro d' ammonio quando non contenga acido cloridrico libero riduce pure la soluzione di iodio ma più lentamente che la soluzione di acido arsenioso nell'acetato d'ammonio. Per dedurre dalla quantità di iodio che corrisponde a 1 cc. della soluzione di acido arsenioso, la quantità di acido arsenioso che la soluzione stessa contiene, basta osservare la reazione che avviene:

$$As_2O_3 + 4I + 2H_2O = As_2O_5 + 4HI$$

Si vede che ad un peso 198 di As_2O_3 corrisponde un peso 507,4 di J. Il titolo della soluzione di acido arsenioso si conserva inalterato per parecchi mesi.

La soluzione di acido arsenioso, preparata e titolata come è stato detto, si presta ad un gran numero di determinazioni volumetriche. Io accennerò ad alcune che ho io stesso esperimentato.

Determinazione del cloro attivo nell'ipoclorito di calce. — Si spappolano gr. 10 di ipoclorito con poca acqua in un mortaio e si porta il liquido ad un litro. Si prendono 10 cc. del liquido limpido e vi si aggiungono 15 cc. di soluzione arseniosa; si scalda il liquido a 60°, si acidifica con acido acetico, si aggiunge qualche goccia di

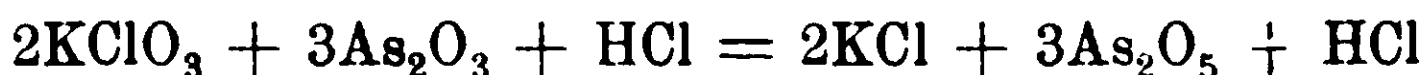
salda d'amido e si titola l'eccesso di acido arsenioso colla soluzione di iodio. Questo metodo ha su quello di Penot il vantaggio di evitare il tocco sulla carta d'amido iodurata per svelare la fine della reazione, e di richiedere una soluzione più stabile della soluzione di arsenito alcalino.

I risultati che si ottengono coi due metodi concordano perfettamente.

Il clorato di calce che può trovarsi insieme all'ipoclorito non è causa d'errore perchè in soluzione neutra o acida di acido acetico non ossida l'acido arsenioso.

Determinazione dell' acido clorico. — Se si tratta un clorato con un eccesso della soluzione di acido arsenioso, eppoi con una forte quantità di acido cloridrico (tale che rimanga in eccesso dopo liberato tutto l' acido acetico dell' acetato d' ammonio), il clorato vien ridotto e una corrispondente quantità di acido arsenioso si ossida.

La reazione che avviene è:

$$2KClO_3 + 3As_2O_3 + HCl = 2KCl + 3As_2O_5 + HCl$$

La reazione succede in due tempi, perchè dapprima l'acido clorico e spostato dall' acido cloridrico eppoi va ad ossidare l' acido arsenioso.

Le quantità di clorato di potassio e d' acido arsenioso che si corrispondono sono rispettivamente 245,4 e 594.

Il modo di procedere in pratica è il seguente. Si prende un peso di gr. 0,05 di clorato, si tratta con 20 cc. di soluzione arseniosa, si diluisce il liquido a 50 cc. circa eppoi si aggiunge acido cloridrico in eccesso.

Si fa scaldare per qualche tempo a 100° indi si aggiunge un eccesso di ammoniaca e da ultimo un eccesso di acido acetico. In questo liquido si fa cadere la soluzione di iodio sino a colorazione. In due determinazioni che ho fatto sopra gr. 0,05 di clorato di potassio puro ho trovato:

1ª 0,0500 2ª 0,0504

Il metodo può quindi considerarsi esatto. Esso è di esecuzione assai comoda e facile.

Determinazione dell' ossigeno attivo negli ossidi di manganese. — Per tale determinazione si procede in modo del tutto analogo a quello indicato pel clorato di potassio. Secondo la ricchezza in ossigeno attivo dell' ossido da analizzare se ne prenderà per la determinazione un peso maggiore o minore. Si aggiunge un certo volume di soluzione arseniosa, eppoi un eccesso di acido cloridrico e si fa scaldare sino a dissoluzione completa dell' ossido. Allora si aggiunge ammoniaca ed acido acetico e si titola l' eccesso di acido arsenioso col iodio. Considerando che ad ogni molecola di acido arsenioso corrispondono due atomi di ossigeno attivo, si può trovare facilmente il peso di ossigeno attivo contenuto nell'ossido di manganese sottoposto all'analisi.

Questo metodo è più rapido e comodo di quello di Bunsen che consiste nel riscaldare l' ossido con acido cloridrico concentrato, raccogliere il cloro che si svolge nel ioduro di potassio e determinare il iodio che si libera coll' iposolfito.

I risultati che si ottengono coi due metodi sono concordanti come si può giudicare dai seguenti risultati da me ottenuti operando sopra un ossido salino di manganese.

Col metodo di Bunsen 4,43 % di ossigeno.

Col mio metodo (media di parecchie determinazioni tutte assai vicine) 4,47 %.

Determinazione dei cromati e bicromati. — L'acido cromico nonchè i cromati e i bicromati sono ridotti dall' acido arsenioso tanto in presenza di acido cloridrico che di acido acetico. Però, mentre in presenza di un notevole eccesso di acido cloridrico la reazione si produce rapidamente a freddo, in presenza di acido acetico la reazione avviene con molto maggior lentezza e non è completa che dopo aver portato e mantenuto per un po' di tempo il liquido all'ebollizione. Operando bene i risultati che si ottengono nei due modi sono identici.

L'ossidazione dell' acido arsenioso per opera dell' acido cromico può essere rappresentata colla seguente equazione:

$$4CrO_3 + 3As_2O_3 = 2Cr_2O_3 + 3As_2O_5$$

Cioè ad un peso 594 di acido arsenioso corrisponde un peso 401,6 di acido cromico ossia un peso 590 di bicromato di potassio.

Quando la riduzione del cromato coll'acido arsenioso si fa in presenza di un eccesso di acido cloridrico, il modo di procedere in pratica è identico a quello indicato per l'acido clorico e per gli ossidi di manganese. In questo caso però dopo l'aggiunta dell'acido cloridrico non occorre riscaldare perchè la reazione dopo pochi minuti è completa anche a freddo.

Se invece la riduzione del cromato si fa in presenza di acido acetico, allora, dopo aggiunto un eccesso di soluzione arseniosa e una notevole quantità di acido acetico, si deve riscaldare il liquido all'ebollizione per un tempo sufficientemente lungo ($^1/_4$ d'ora almeno). Quando si giudica che la riduzione sia completa si lascia raffreddare un po' il liquido (sino a che ha raggiunto una temperatura di 60-70^0) eppoi vi si fa cadere la soluzione di iodio sino a colorazione. Affinchè la reazione finale, cioè la formazione della colorazione bleu del ioduro d'amido, sia netta occorre che il liquido sia sufficientemente diluito, perchè altrimenti il color verde del sale di cromo renderebbe la reazione finale meno sensibile.

Esperimentando sopra gr. 0,1 di bicromato di potassio puro ho trovato come medie di determinazioni concordanti:

0,1007 facendo la riduzione in presenza di acido cloridrico
0,0997 " " " " acetico

Trattandosi di determinare cromati insolubili nell'acido acetico la riduzione si farà sempre in presenza di acido cloridrico.

Determinazione del piombo. — Il metodo esposto di determinazione dei cromati per riduzione con acido arsenioso trova un'utilissima applicazione alla determinazione volumetrica del piombo.

Alla soluzione di un sale di piombo acido di acido acetico si aggiunge un eccesso di soluzione di bicromato di potassio preventivamente titolata colla soluzione di acido arsenioso. Conviene fare la precipitazione entro un pallone graduato per poter portare il liquido ad un certo volume. Quando il precipitato si è completamente deposto si preleva con una pipetta un volume noto del liquido e si determina in esso la quantità di bicromato che ancora contiene nel modo precedentemente indicato. Così procedendo si ottengono risultati esatti. Un po' meno esatti sono i risultati che si ottengono determinando l'eccesso di bicromato coll'acido arse-

mioso in presenza del precipitato di cromato di piombo. Ciò è dovuto al fatto che in presenza di acido acetico e per prolungata ebollizione del liquido il cromato di piombo insolubile esercita una lievissima azione ossidante sulla soluzione di acido arsenioso.

L'errore in meno che si ottiene è piccolissimo e nella maggior parte dei casi il metodo può essere applicabile.

Del resto se la titolazione della soluzione di bicromato vien fatta direttamente con un sale di piombo puro (nitrato di piombo) e si osservano per quanto è possibile nelle singole determinazioni le condizioni in cui è stata fatta la titolazione, i risultati sono esatti.

Altre determinazioni. — Io non ho parlato che delle determinazioni che ho io stesso sinora esperimentate. Ma la soluzione di acido arsenioso nell'acetato d'ammonio, a causa della sua stabilità e della facilità con cui può essere titolata, può trovare utile applicazione per l'analisi volumetrica di materie che agiscano da ossidanti o precipitanti su di essa o da riducenti o precipitanti sopra la soluzione di bicromato di potassio.

Formula pei calcoli nelle analisi volumetriche a più soluzioni. — Nella determinazione del piombo secondo il metodo di cui ho parlato occorre far uso di tre soluzioni titolate. Altri casi possono capitare, nella serie di analisi possibili coll'acido arsenioso, in cui si debbano impiegare anche 4 soluzioni titolate. Per es. se si volesse determinare l'acido solforico precipitando con un eccesso di cloruro di bario, precipitando poi il bario con un eccesso di bicromato di potassio e determinando (in una parte aliquota del liquido limpido) l'eccesso di bicromato nel modo precedentemente detto, occorrerebbero quattro soluzioni titolate.

In tutti i casi in cui si impiegano più soluzioni titolate non occorre mai conoscere che il titolo della 1ª ed i volumi delle soluzioni tra loro corrispondenti. La formula da applicarsi per avere il peso del corpo che si vuol determinare è la seguente:

$$x = T\left(V_1 \frac{v_1}{v_2} V_2 + \frac{v_1}{v_3} V_3 - \frac{v_1}{v_4} V_4 + \ldots\ldots\right)$$

dove v_1, v_2, v_3, v_4...... sono i volumi delle soluzioni titolate che si corrispondono, V_1, V_2, V_3, V_4...... i volumi delle soluzioni introdotti per la determinazione, e T il titolo della prima soluzione.

Milano. (Stabilimento Vanzetti, Sagramoso e C.). 8 maggio 1892.

Il Congresso Internazionale

per la riforma della nomenclatura chimica [1];

Uno dei risultati del prodigioso sviluppo che la chimica organica ha preso nella seconda metà del nostro secolo, è stato quello dell'introduzione di una spiacevole confusione nella nomenclatura dei composti del carbonio. Di fronte ai corpi innumerevoli, che i nuovi processi di sintesi hanno creato ed a cui bisogna dare un nome, i principii stabiliti dai fondatori della chimica non han tardato a divenire insufficienti.

Man mano, e a misura dei bisogni dovettero farsi delle nuove convenzioni, per poter dare un nome non solo ad un immenso numero di derivati isolati, ma a delle classi intiere di corpi di cui nulla faceva prevedere l'esistenza. Se fra queste convenzioni aggiunte se ne ebbero delle logiche e commode, altre furono meno felici, ovvero, nel caso più grave, si trovarono in contraddizione le une colle altre.

In questo stato di cose, che minacciava di esercitare un'influenza fastidiosa sullo sviluppo della chimica, s'imponeva la riforma e l'unificazione della nomenclatura dei composti organici.

Il Congresso internazionale di Chimica, che si riunì a Parigi durante l'esposizione del 1889, pose la suddetta questione all'ordine del giorno; disgraziatamente, considerato il tempo limitato di cui esso disponeva, non potè che sfiorare questo soggetto così vasto e dovette rimettere lo studio completo delle riforme da farsi ad una Commissione internazionale che fu composta dagli scienziati più autorevoli di tutti i paesi di Europa.

Ciascuno di essi doveva inviare un minuzioso rapporto ad una Sotto-Commissione, residente a Parigi sotto la presidenza di Friedel, membro dell'Istituto, che era incaricato di riassumere e coordinare questi rapporti parziali.

Questo lavoro preparatorio, che durò due anni e fu fatto in quarantacinque sedute della Sotto-Commissione, ebbe fine con un progetto completo di nomenclatura chimica.

[1] Questo articolo è la traduzione della relazione che il signor Amé Pictet, uno dei Segretarj del Congresso, ha pubblicato nel fascicolo di maggio degli "Archives des Sciences physiques et naturelles" di Ginevra.

Restava solamente il compito di sottoporre questo progetto alla discussione e all'approvazione di un nuovo congresso.

Ginevra ebbe l'onore di essere scelta come sede, ed i membri della Commissione internazionale furono convocati per il 19 aprile 1892.

Vi si aggiunse un piccolo numero di chimici, segnalati per la loro posizione scientifica, come pure i redattori dei principali giornali di chimica organica. I trentaquattro scienziati, di cui diamo i nomi, risposero a questo appello e presero parte alle deliberazioni del Congresso.

Germania.

A. von Baeyer (Monaco)
E. Fischer (Würzburg)
E. von Meyer (Lipsia)
E. Noelting (Mulhouse)
F. Tiemann (Berlino).

Inghilterra.

H. E. Armstrong (Londra)
J. H. Gladstone („).
W. Ramsay („)

Austria.

A. Lieben (Vienna)
Z. Skraup (Graz)

Belgio.

M. Delacre (Gand)

Francia.

A. Arnauld (Parigi)
Ph. Barbier (Lione)
A. Béhal (Parigi)
L. Bouveault (Parigi)
P. Cazeneuve (Lione)
A. Combes (Parigi)
C. Friedel (Parigi)
A. Haller (Nancy)
M. Hanriot (Parigi)
A. Le Bel (Parigi)
L. Maquenne (Parigi)

Olanda.

A. P. N. Franchimont (Leida)

Italia.

S. Cannizzaro (Roma)
A. Cossa (Torino)
M. Fileti (Torino)
E. Paternò (Palermo)

Rumania.

C. Istrati (Bucarest)

Svizzera.

C. Graebe (Ginevra)
P. A. Guye (Ginevra)
A. Hantzsch (Zurigo)
D. Monnier (Ginevra)
R. Nietzki (Basilea)
A. Pictet (Ginevra).

Nella seduta d'apertura che ebbe luogo il 19 aprile nella Sala del Gran Consiglio, dapprima il signor Richard, Consigliere di Stato, che funzionava da presidente, con eloquenti parole diede il benvenuto agli scienziati riuniti a Ginevra; indi il Congresso procedette alla nomina del seggio, che fu composto come segue:

Presidente — Friedel.
Vice-presidenti — Von Baeyer, Cannizzaro, Gladstone e Lieben.
Segretarii — Bouveault, Claparède, Noelting e Pictet.

La discussione fu in seguito immediatamente aperta sul progetto della Sotto-Commissione parigina e continuò nei giorni seguenti, per altre sette sedute tenutesi all'Hôtel Metropole. Benchè il lavoro sia stato spinto con la più grande attività, il Congresso non ha potuto porre interamente termine al compito propostosi. Molti capitoli del progetto hanno dovuto, per mancanza di tempo, essere lasciati interamente da parte, fra i quali quelli che riguardano i corpi a catena chiusa e i composti a funzione complessa. Ma su tutte le altre questioni essenziali che furono esaminate, il Congresso arrivò a prendere in totale 62 decisioni, dopo una discussione talvolta viva, benchè sempre perfettamente cortese, queste risoluzioni furono prese p. es.: per la nomenclatura degli idrocarburi della serie grassa, per la determinazione delle funzioni semplici e dei radicali, per il modo di indicare le posizioni nel nucleo benzinico; esse saranno comunicate a tutti quei chimici che vi sono più interessati e particolarmente ai redattori di tutti i giornali di chimica. Probabilmente qualcuna di esse andrà incontro nella pratica a certe difficoltà di applicazione; molte dovranno senza dubbio essere riordinate o modificate, ma i principii della nuova terminologia sono, a nostro parere, definitivamente stabiliti e di tal natura da introdurre nella nomenclatura l'unità e la regolarità che le facevano difetto. Nelle pagine seguenti si troverà il testo esatto delle risoluzioni del Congresso. Abbiamo creduto far cosa utile corredandole di qualche considerazione, più breve che sia possibile, sopra i principii che hanno guidato l'assemblea nella loro redazione, come pure sulle conseguenze più importanti che esse avranno per la denominazione dei composti organici. Queste osservazioni

potranno essere facilmente distinte dalle decisioni stesse del Congresso, il cui testo sarà stampato in *corsivo.*

La prima questione che il Congresso doveva risolvere era quella della natura e della estensione della riforma da farsi. Si sa che per uno stesso corpo le funzioni organiche sono generalmente multiple; nessuno ignora altresì quanto sia utile per l'insegnamento il poter mettere volta per volta in evidenza l'una o l'altra di queste funzioni in un dato corpo, usando successivamente nomi differenti per indicarlo.

Se per esempio, parlando dell'acido prussico, si vuol fare risultare l' analogia eh' esso possiede con l' acido cloridrico, e considerarlo come prodotto della combinazione dell'idrogeno con il radicale cianogeno, gli si darà il nome di *acido cianidrico.* Se invece si considerano le sue relazioni con l' acido formico, lo si chiamerà *formonitrile.* Questi due nomi sono costruiti logicamente tanto l' uno che l' altro, ma su due basi differenti, riferendosi a due funzioni distinte dell'acido prussico.

Nel medesimo modo si indicherà l'anilina con i due nomi ugualmente razionali di *fenilamina* od *amidobenzina*, secondo che la si considera come una ammoniaca composta o come un prodotto di sostituzione della benzina.

Per questi numerosi vantaggi che risulterebbero dal potero, nel linguaggio chimico, presentare il medesimo corpo sotto diversi aspetti, la Sotto-Commissione parigina dimandava che la riforma dalla nomenclatura non introducesse per ciascun corpo un nome unico ed immutabile, ma che invece stabilisse delle regole fisse secondo le quali dovrebbero essere costruiti i differenti nomi applicabili ad uno stesso composto.

Gli scienziati tedeschi invece, — con a capo von Baeyer — tralasciando il punto di vista della comodità dell' insegnamento di fronte a quello della facilità delle ricerche bibliografiche, avrebbero visto un certo inconveniente nella moltiplicità dei sinonimi che si sarebbero così creati. Nei rapporti da loro inviati a Parigi, avevano domandato che si determinasse un nome *officiale*, destinato a figurar solo negli indici e nei dizionarii, lasciando libertà completa agli autori di usare, nel corso delle loro memorie, altri nomi

a loro parere più chiari o più comodi. A più forte ragione nulla dovrebbe, secondo essi, venire mutato nel linguaggio attuale ai nomi consacrati dall'uso.

Sotto questo punto di vista il congresso dopo lunga discussione, emise la sua prima risoluzione nella forma seguente:

1. *Oltre ai modi abituali di nomenclatura, sarà stabilito per ciascun composto organico un nome ufficiale, che permetta di ritrovarlo in una rubrica unica negli indici e nei dizionarii.*

La Commissione esprime il voto che gli autori prendano l'abitudine di menzionare nelle loro memorie, entro parentesi, il nome ufficiale a canto al nome da loro scelto.

Risulta da questo articolo che il Congresso non considera come suo compito riformare la lingua scritta o parlata, ma creare ad ogni modo, oltre di queste, una nomenclatura riservata al solo repertorio.

In queste condizioni la preoccupazione per la brevità ed eufonia nella scelta dei nomi deve passare in seconda linea; quello che più importa prima di tutto è che il nome ufficiale sia la traduzione fedele della costituzione del corpo, e che presenti questa alla mente come farebbe la formola sviluppata.

I principii che devono formare la base di una simile nomenclatura, e che, come si vedrà, hanno inspirato il Congresso in tutte le risoluzioni prese, sono riassunti come segue nel rapporto della Sotto-Commissione.

1° Fondare, possibilmente, le leggi della nomenclatura riformata sopra un principio generale, cioè *quello delle sostituzioni.*

2° Fare apparire in tutti i nomi dei derivati di una medesima famiglia un radicale comune che indichi la loro parentela e la loro origine.

3° Ottenere mediante *prefissi* e *suffissi* aggiunti a questo radicale, la determinazione dei gruppi che caratterizzano le funzioni di queste molecole.

4° Costruire i nomi sopra una formola chimica, separando, se occorre, ciascun radicale e indicando successivamente la sua *posizione* secondo un ordine determinato e costante.

Questo genere di nomenclatura esige naturalmente che la costituzione del corpo sia intieramente conosciuta.

Quali regole si dovranno seguire per dar il nome ai composti di struttura ancora non conosciuta od incompletamente determinata? Questa questione viene sollevata, al principio della prima seduta, da Maquenne.

Il Congresso vi risponde adottando dopo breve discussione la seguente proposta di Graebe:

2. *Si decide di non occuparsi per il momento che della nomenclatura dei composti di costituzione conosciuta, e di rimandare a più tardi la questione dei corpi di costituzione non conosciuta.*

La sfera d'azione del Congresso essendo esattamente delimitata, l'assemblea passa alla discussione sui modi come debbansi indicare le differenti funzioni chimiche.

I. *Idrocarburi.*

Il principio della nomenclatura ufficiale è basato, come abbiamo detto, sulle *sostituzioni*. Ciascun corpo si considera derivato dall'idrocarburo fondamentale che si ottiene sostituendo tutti i residui che esso contiene con altrettanti atomi di idrogeno. Il nome di questo idrocarburo deve servire da radicale al nome del derivato. Il primo argomento da trattarsi era dunque quello della nomenclatura degli idrocarburi. Il Congresso prende a questo riguardo le decisioni seguenti:

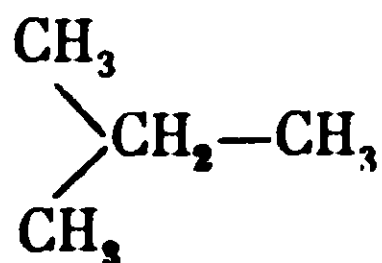
3. *La desidenza* ANE *è adottata per tutti gli idrocarburi saturi.*

4. *I nomi attuali dei quattro primi idrocarburi normali saturi (metane, etane, propane, butane) sono conservati. Si useranno i nomi derivati dal greco per quelli che hanno più di quattro atomi di carbonio.*

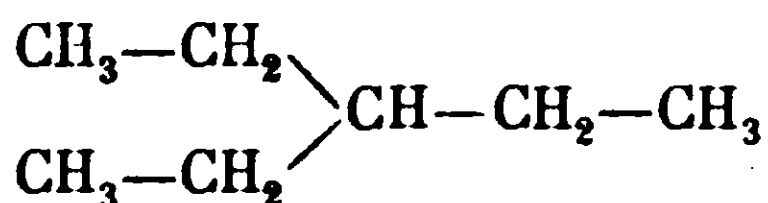
Quì conviene notare una modificazione importante: l'articolo precedente riguarda soltanto gli idrocarburi *normali*. Si avrà quindi d'ora in poi un solo *butane*, un *pentane*, un *essane...*; mentre finora questi nomi si erano applicati indifferentemente a tutti gl'idrocarburi saturi C_4, C_5, C_6... Il nomo semplice resta riservato ai soli idrocarburi la cui catena è diritta. Le seguenti decisioni stabiliscono le regole da seguire nel caso contrario:

5. *Gl'idrocarburi a catena arborescente sono considerati come derivati degl'idrocarburi normali; il loro nome si riferirà alla catena normale più lunga che si possa stabilire nella loro formola, aggiungendovi la designazione delle catene laterali.*

Così il corpo

$$\begin{matrix} CH_3 \\ & \rangle CH_2-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

non sarà più un butane, ma il *metilpropane.*

L'idrocarburo

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2 \\ & \rangle CH-CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}$$

non sarà nè un optane, nè il trietilmetano, ma l'*etilpentane.*

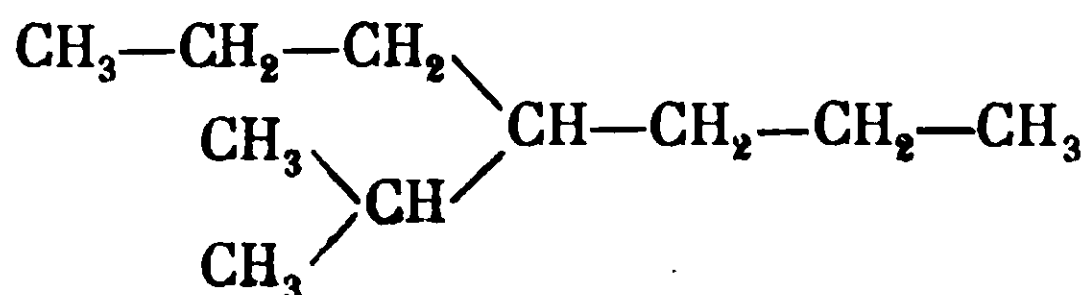
Questo articolo importante, votato su proposta di Lieben, indica bene il punto di vista delle sostituzioni secondo la nuova nomenclatura. Negl'idrocarburi della serie grassa si considerano un *nucleo* e delle *catene laterali.*

Il nucleo, che gode presso a poco le medesime proprietà nella molecola come il gruppo C_6 dei composti aromatici, è costituito dalla catena più lunga che sia possibile stabilire nella serie degli atomi di carbonio. I residui degli idrocarburi che vengono ad esser legati lateralmente a questa catena normale sono considerati come gruppi di sostituzione e si dirà *etilpentane* come si dice già *etilbenzina.*

Se poi in un idrocarburo complesso la catena laterale è anch'essa arborescente, come converrà chiamare il corpo e come si distingueranno nel nome i radicali che son legati alla catena laterale da quelli che sono attaccati alla atena principale ? La proposta seguente di Lieben, che raccoglie tutti i voti, risolve questa difficoltà nel modo più semplice :

6. *Quando un radicale d'un idrocarburo è introdotto in un catena laterale, s' impiegherà* META-, ETO- *etc. invece di* METIL-, ETIL-, *prefissi riservati per i casi nei quali la sostituzione avviene nella catena principale.*

L'idrocarburo della formola :

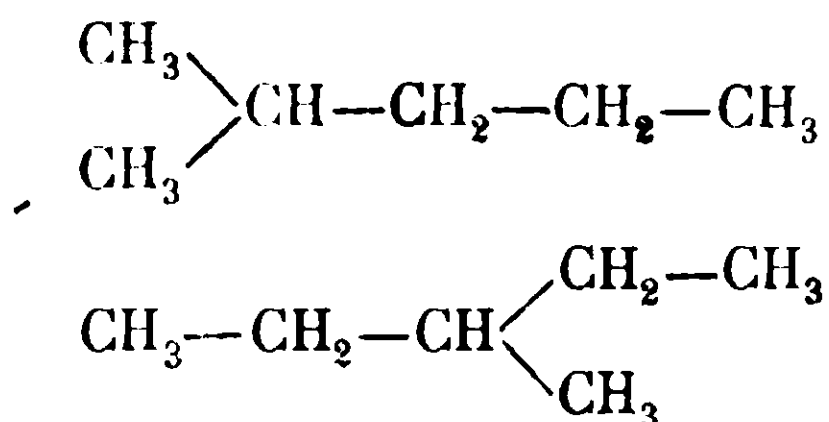
$$\begin{array}{l} CH_3-CH_2-CH_2\diagdown \\ \quad CH_3\diagdown \qquad\quad CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ \qquad\qquad CH\diagup \\ \quad CH_3\diagup \end{array}$$

porterà dunque il nome di *metoetileptane*, e non quello di metiletileptane o d' isopropileptane (il nome d' *isopropile* viene escluso dalla terminologia ufficiale).

La nomenclatura degl'idrocarburi a catena arborescente essendo così fondata su due principii molto semplici, restava a fissare la maniera d' indicare la posizione delle catene laterali in rapporto alla catena normale.

Una memoria molto ben fatta di Bouveault annessa al rapporto della Sotto-Commissione, proponeva di designare a questo scopo ciascun atomo di carbonio della catena principale con una delle lettere dell'alfabeto greco e di fare precedere, nel nome, la menzione della catena laterale dalla lettera attribuita all' atomo al quale essa è attaccata.

Così i due idrocarburi isomeri :

$$\begin{array}{l} CH_3\diagdown \\ \qquad\quad CH-CH_2-CH_2-CH_3 \\ CH_3\diagup \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\diagup CH_2-CH_3 \\ CH_3-CH_2-CH\langle \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\diagdown CH_3 \end{array}$$

sarebbero stati il β-*metilpentane* e il γ-*metilpentane*.

Questa denominazione non viene però adottata dal congresso, il quale decide che tutte le posizioni sì nella serie grassa che nei derivati della benzina e della naftalina siano indicate non già con lettere o prefissi, ma unicamente da cifre. Gli atomi di carbonio della catena principale saranno dunque *numerati* e i due idrocarburi citati sopra prendono i nomi di *metilpentane 2* e *metilpentane 3*.

Quanto al senso della numerazione, mentre esso è indifferente nel caso che la molecola sia simmetrica, deve viceversa esser fissato nel modo più preciso in caso contrario, affinchè il nome del-

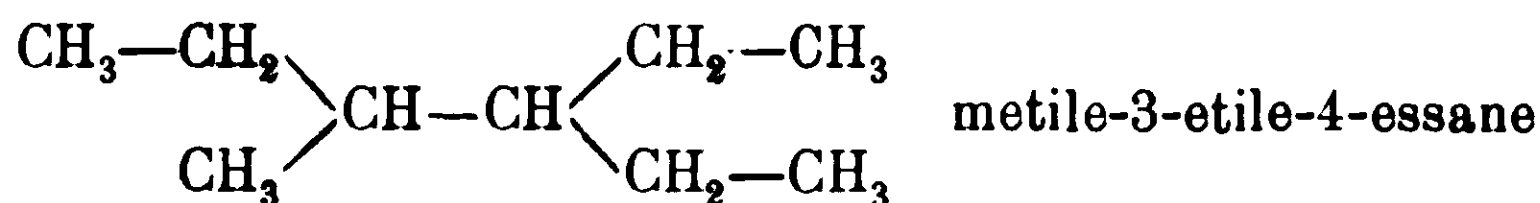
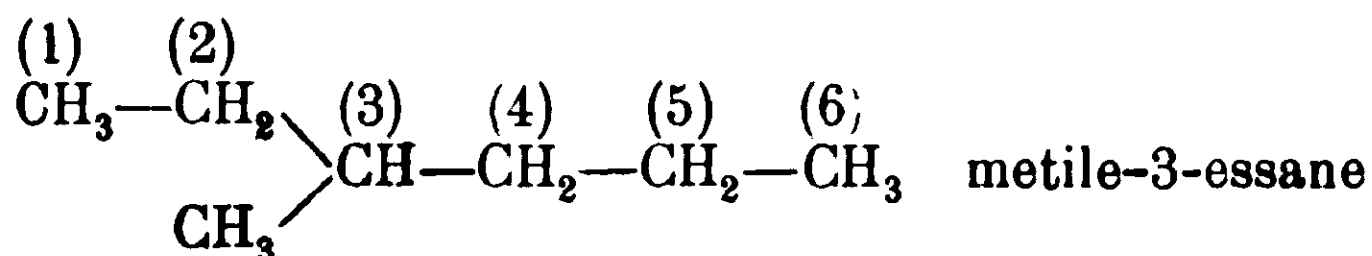
l'idrocarburo non possa essere espresso che d' una sola maniera.

Conviene infine poter designare ugualmente gli atomi di carbonio delle catene laterali con cifre che non possano confondersi con quelle della catena principale.

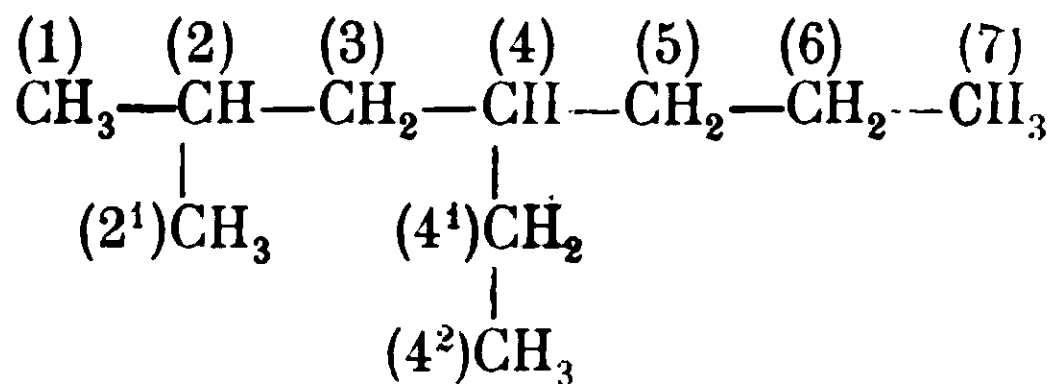
Questi punti diversi sono regolati dalle deliberazioni seguenti:

7. *La posizione delle catene laterali sarà designata con cifre indicanti a quale degli atomi di carbonio della catena principale esse sono legate. La numerazione incomincerà dall'estremità della catena principale più vicina ad una catena laterale. Nel caso in cui le due catene laterali più vicine alle estremità siano disposte simmetricamente, la più semplice determinerà la scelta.*

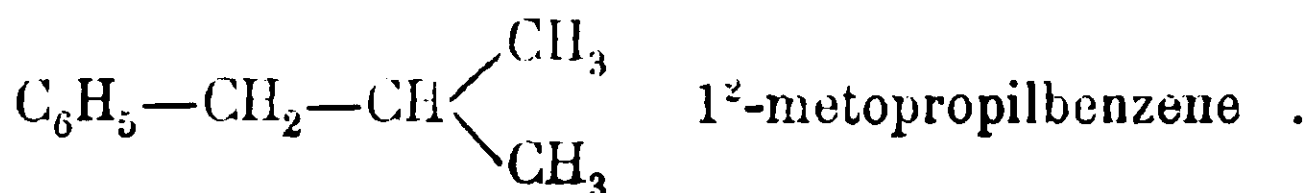
$$\overset{(1)}{CH_3}-\overset{(2)}{CH_2}\diagdown\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{CH_2}-\overset{(5)}{CH_2}-\overset{(6)}{CH_3} \quad \text{(with } CH_3\diagup \text{ on C-3)}$$ metile-3-essane

$$CH_3-CH_2\diagdown CH-CH\diagup CH_2-CH_3 \quad (CH_3\diagup \text{ on the first CH}; \ \diagdown CH_2-CH_3 \text{ on the second CH})$$ metile-3-etile-4-essane

8. *Gli atomi di carbonio d' una catena laterale saranno indicati con le medesime cifre dell' atomo di carbonio al quale la catena è legata. Porteranno inoltre un indice che fisserà il loro posto nella catena laterale, partendo dal punto d'attacco.*

$$\overset{(1)}{CH_3}-\overset{(2)}{CH}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CH}-\overset{(5)}{CH_2}-\overset{(6)}{CH_2}-\overset{(7)}{CH_3}$$

$$\text{on C-2: } (2^1)CH_3 \qquad \text{on C-4: } (4^1)CH_2-(4^2)CH_3$$

9. *Nel caso di due catene laterali attaccate al medesimo atomo di carbonio, l' ordine col quale queste catene saranno enunciate corrisponderà al loro ordine di complicazione, e gl'indici della più semplice saranno accentuati.*

10. *Il medesimo modo di numerazione è adottato per le catene laterali legate a catene chiuse.*

$$C_6H_5-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$ 1^2-metopropilbenzene .

Idrocarburi non saturi. — La sottocommissione proponeva di dare alle differenti classi d' idrocarburi non saturi desinenze che indichino la loro valenza, essendo questa misurata dal numero degli atomi di cloro o di bromo suscettibili di entrare per addizione nella loro molecola. Gl' idrocarburi saturi essendo caratterizzati dalla desinenza *ane*, seguendo una regola già proposta da A. W. Hofmann verrebbero designati gl'idrocarburi:

bivalenti	colla desinenza	-ene :	C_4H_8 butene
tetravalenti	"	-ine :	C_4H_6 butine
essavalenti	"	-one :	C_4H_4 butone
ottovalenti	"	-une :	C_4H_2 butune

Oltre la mancanza d'eufonia di alcuni nomi così costruiti, questo modo di nomenclatura, fondato sulla composizione degl'idrocarburi e non sulla loro costituzione si troverebbe in contraddizione col principio ammesso per gl' idrocarburi saturi. E però il congresso accetta la proposta di v. Baeyer di chiamare gl'idrocarburi non saturi non già secondo la loro valenza, ma secondo il numero dei legami doppi o tripli ch'essi contengono:

11. *Negl'idrocarburi non saturi a catena aperta che hanno un solo doppio legame si sostituirà la desinenza* -ANE *dell'idrocarburo saturo corrispondente con la desinenza* -ENE ; *se i doppi legami sono due con* -DIENE, *se tre con* -TRIENE, etc.

Si dirà dunque *etene* per etilene, *propene* per propilene, *essadiene* per diallile.

12. *I nomi degl' idrocarburi a legame triplo termineranno corrispondentemente in* -INE, -DIINE, -TRIINE.

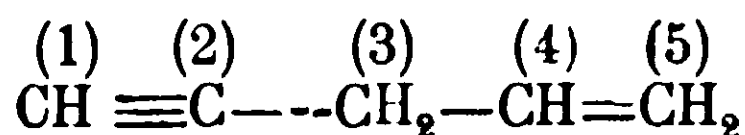
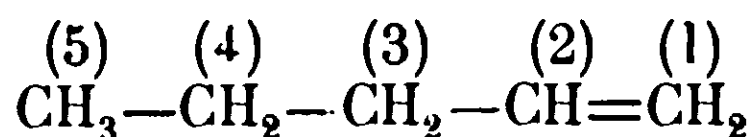
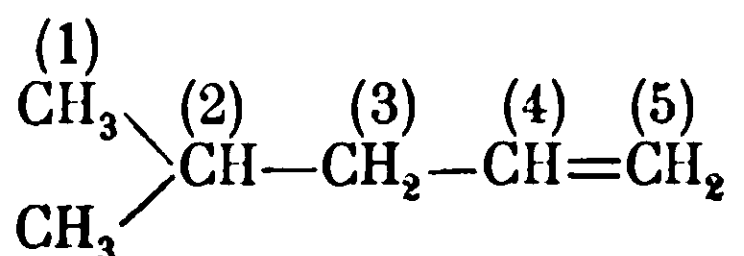
L'acetilene diventa l'*etine*, il dipropargile l'*essadiine.*

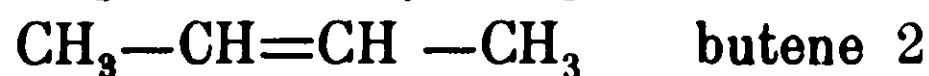
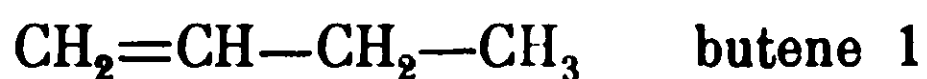
13. *Se vi sono simultaneamente dei doppi e tripli legami, si useranno le desinenze* -ENINE, -DIENINE etc.

14. *Gl'idrocarburi non saturi saranno numerati come gl' idrocarburi saturi corrispondenti. Nel caso di ambiguità o d' assenza di catena laterale si darà il n. 1 al carbonio terminale più vicino al legame di ordine più elevato.*

$$\overset{(1)}{CH_3} \overset{(2)}{>CH}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CH}=\overset{(5)}{CH_2}$$
$$CH_3 \diagup$$

$$\overset{(5)}{CH_3}-\overset{(4)}{CH_2}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(2)}{CH}=\overset{(1)}{CH_2}$$

$$\overset{(1)}{CH}\equiv\overset{(2)}{C}-\overset{(3)}{CH_2}-\overset{(4)}{CH}=\overset{(5)}{CH_2}$$

15. *Se è necessario, il posto del doppio o triplo legame verrà indicato col numero del primo atomo di carbonio sul quale si appoggia*

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ butene 1
$CH_3-CH=CH-CH_3$ butene 2

È noto che oltre gl'idrocarburi saturi a catena aperta ne esiste un piccolo numero la cui molecola è formata da 3, 4, 5 o 6 gruppi CH_2 uniti in catena chiusa; si sono chiamati trimetilene, tetrametilene, pentametilene, essametilene. Questi nomi che, per la loro desinenza, sembra che facciano di questi corpi degli idrocarburi non saturi, non sono stati adottati dal congresso, che a proposta di Armstrong, prende in proposito la seguente decisione:

16. *Gl' idrocarburi saturi a catena chiusa prendono i nomi degli idrocarburi saturi corrispondenti della serie grassa preceduti dal prefisso* CICLO.

Il prodotto di riduzione completa della benzina sarà dunque il *cicloessane,* e il nome generico di *ciclani* entrerà senza dubbio nell' uso corrente per designare tutti gl' idrocarburi saturi a catena chiusa.

Prima di lasciare il capitolo degl' idrocarburi, il congresso piglia ancora una decisione importante riguardo ai loro derivati:

17. *La numerazione degli idrocarburi è conservata per tutti i loro prodotti di sostituzione.*

Resta compreso implicitamente che in tutti i casi nei quali la

numerazione non è fissata dalla posizione delle catene laterali, comincerà dall'estremità della catena principale più vicina ad una sostituzione. Esempii :

$CH_2Cl—CH_2Cl$	1, 2-dicloroetane
$CH_3—CHCl_2$	1-dicloroetane
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2Br$	1-bromopentane
$(CH_3)_2>CH—CH_2—CH_2—CH_2Br$	2-metil-5-bromopentane
$CH_3—CH_2—CBr<(CH_2—CH_3)(CH_3)$	3-metil-3-bromopentane
$CH_3—CH_2—CH<(CH_2—CH_3)(CH_2Br)$	3-metil-3[1]-bromopentane

II. *Funzioni semplici.*

Dopo gl'idrocarburi della serie grassa, l'ordine logico avrebbe richiesto che il congresso passasse alla nomenclatura degl'idrocarburi aromatici. Esso decise tuttavia d'occuparsi prima delle designazioni delle *funzioni semplici*, a qualunque serie esse appartengano.

La funzione chimica, secondo un principio che il congresso di Parigi aveva già ammesso, deve essere espressa con *desinenze*. Per ciò che concerne la funzione *alcool* (o *fenolo*) esso aveva adottata la desinenza *-ol*. L'assemblea ratifica questa decisione:

18. *Si darà agli alcooli e ai fenoli il nome dell'idrocarburo da cui derivano, seguito dal suffisso* -OL.

19. *Quando gli alcooli o i fenoli sono poliatomici s'intercalerà tra il nome dell'idrocarburo fondamentale e il suffisso una delle particelle di, tri, tetra per indicare l'atomicità.*

20. *Il nome di mercaptano è abbandonato, e questa funzione viene espressa col suffisso* -TIOL.

Secondo queste regole si indicherà l'alcool metilico col nome di *metanol*. l'alcool etilico con quello d'*etanol*, l'alcool allilico *prope-*

nol, la glicerina *propanetriol*, la mannite *essan-essol*, il mercaptano ordinario *etane-tiol* ete.

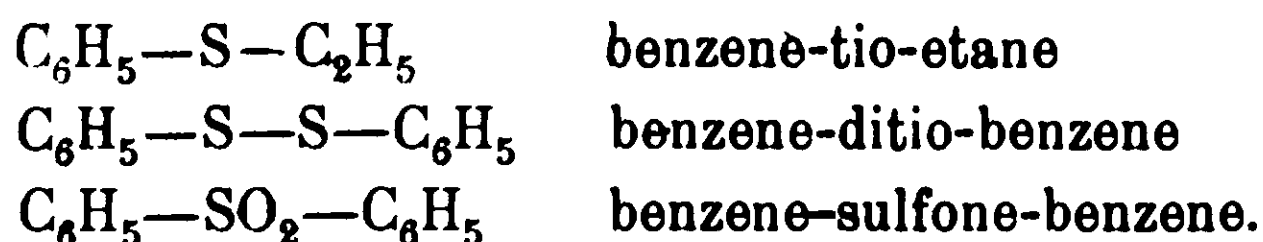
Riguardo alla denominazione degli *eteri semplici* e dei *solfuri* il congresso adotta provvisoriamente le due proposte seguenti che sono state fatte alla sotto-commissione da Beilstein :

21. *Gli eteri ossidati saranno indicati con i nomi degl'idrocarburi che li compongono uniti alla particella* -OSSI.

L' etere ordinario piglia il nome d' *etane-ossi-etane*, l' ossido di etile e d' amile diventa il *pentane-ossi-etane*, l' anisol il *benzene-ossi-metane.*

Si è convenuto che il nome dell'idrocarburo più complicato sarà sempro enunciato per il primo.

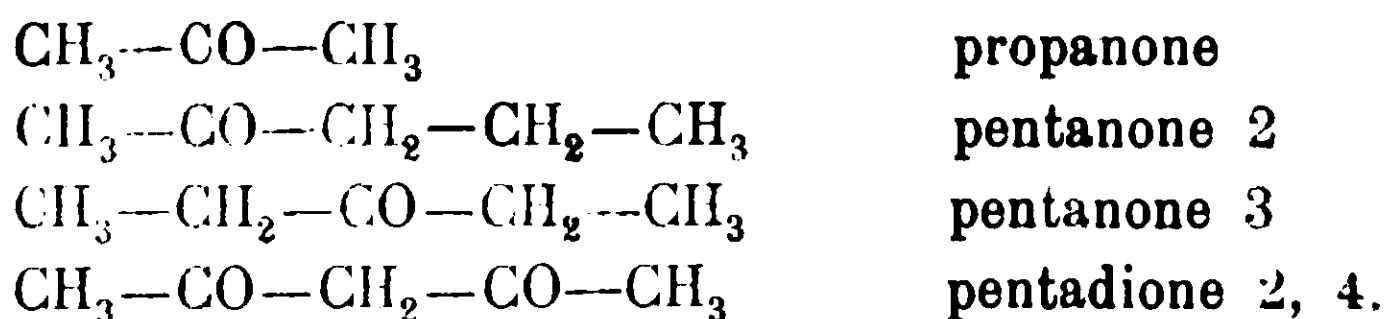
22. *I solfuri saranno indicati con la sillaba* TIO, *i disolfuri con* DITIO, *i sulfoni con* SULFONI.

$C_6H_5-S-C_2H_5$	benzene-tio-etane
$C_6H_5-S-S-C_6H_5$	benzene-ditio-benzene
$C_6H_5-SO_2-C_6H_5$	benzene-sulfone-benzene.

La nomenclatura dolle funzioni *aldeide*, *acetone* e *chinone* è determinata dalle decisioni seguenti :

23. *Le aldeidi saranno caratterizzate dal suffisso* -AL *aggiunto al nome dell'idrocarburo dal quale esse derivano; le aldeidi solforate dal suffisso* TIAL.

HCOH	metanal
CH_3-CSH	etane-tial

24. *Gli acetoni avranno la desinenza* -ONE; *i diacetoni, triacetoni, tiochetoni, saranno indicati col suffisso* -DIONE, TRIONE, -TIONE

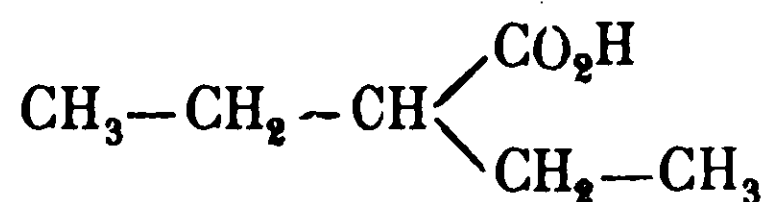
$CH_3-CO-CH_3$	propanone
$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	pentanone 2
$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	pentanone 3
$CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$	pentadione 2, 4.

25. *La nomenclatura attuale dei chinoni viene conservata.*

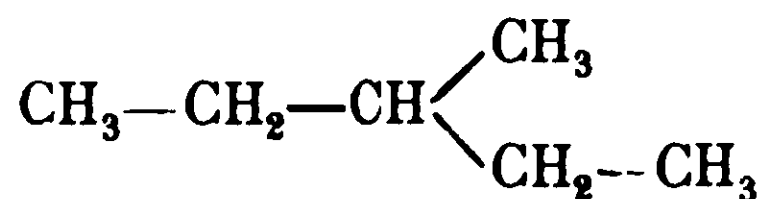
Per ciò che concerne la funzione acido, si hanno due proposte. Il rapporto della sotto-commissione domandava che si designassero tutti gli acidi organici col nome dell' idrocarburo che contiene il medesimo numero di atomi di carbonio, aggiungendovi uno dei suffissi *-oico, dioico, tetroico*, secondo la basicità dell'acido.

La memoria annessa di Bouveault proponeva al contrario di considerare il carbossile come gruppo sostituente e gli acidi come derivati dagli idrocarburi con 1, 2, 3 atomi di carbonio di meno. Il nome dell'acido sarà allora ricavato da quello dell' idrocarburo inferiore, seguito dal suffisso *-carbonico, -dicarbonico, -tricarbonico* (o *carbossilico*, etc), come si usa generalmente per gli acidi aromatici e piridici.

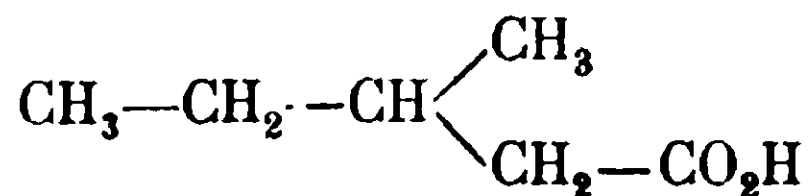
L'acido succinico, per esempio, sarebbe stato chiamato, secondo il primo modo, *acido butane-dioico*, col secondo modo *acido etane-dicarbonico 1, 2.*

Questi due modi di denominazione erano l'uno e l'altro la conseguenza logica dei principii fondamentali ammessi dal congresso, ma avevano tutti e due, bisogna riconoscerlo, dei vantaggi e degl'inconvenienti. Il vantaggio del primo era quello di conservare intatto, nel nome, il grado primitivo dell'idrocarburo, e di non separare gli acidi dagli alcooli dai quali essi derivano per semplice ossidazione. Esso si prestava mirabilmente alla nomenclatura degli acidi normali della serie grassa, ma doveva necessariamente condurre ad ambiguità nel caso d' idrocarburi a catena arborescente. Così per esempio, l'acido

$$CH_3-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup CO_2H \\ \diagdown CH_2-CH_3\end{matrix}$$

che ha per idrocarburo fondamentale il *3-metilpentane*

$$CH_3-CH_2-CH\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2-CH_3\end{matrix}$$

deve, secondo questo genere di nomenclatura, essere denominato *acido 3-metilpentanoico.* Or questo nome sembra evidentemente riservato all' acido che deriverebbe dall' acido pentanoico normale

per sostituzione del gruppo metile ad uno degli atomi di idrogeno legati al carbonio n. 3, cioè:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_2{-}CO_2H\end{matrix}$$

Il nome di acido *pentane-3-carbonico*, che gli spetta secondo il sistema di Bouveault, evita questa confusione.

Il secondo modo di nomenclatura presenta i vantaggi e gli inconvenienti inversi del primo. Sembra un po' strano fare derivare l'acido acetico dal metano, chiamandolo *acido metan-carbonico.* Abbiamo ora visto all' incontro, che questo sistema si presta meglio a designare gli acidi nei quali il carbossile si trova in una catena laterale. Ma il suo principale vantaggio è di poter essere usato costantemente in tutta la chimica organica, massime per gli acidi della serie aromatica e per quelli della serie grassa, mentre che l' applicazione della nomenclatura della Sotto-Commissione, agli acidi contenenti delle catene chiuse incontra delle difficoltà pressochè insormontabili.

Dopo una lunga discussione sulle due proposte in parola, il Congresso accetta con 24 voti contro 10 quella della Sotto-Commissione, ma applicandola unicamente agli acidi della serie grassa. Si vedrà che per gli acidi della serie aromatica esso ha ammesso il principio opposto che crea disgraziatamente una doppia nomenclatura degli acidi organici, secondo la classe alla quale essi appartengono.

Le risoluzioni prese sul soggetto degli acidi sono le seguenti:

26. *Il nome degli acidi monobasici della serie grassa è dedotto da quello dell' idrocarburo corrispondente, seguito del suffisso* -OICO. *Si designeranno gli acidi polibasici con le desinenze* DIOICO, TRIOICO, TETROICO, *etc.*

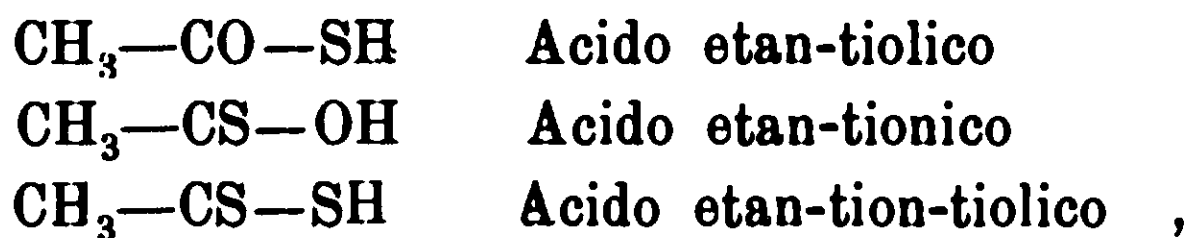
27. *Negli acidi della serie grassa il carbossile sarà considerato come faciente parte integrante dello scheletro del carbonio.*

Si dirà dunque *acido metanoico* per l'acido formico, acido *etanoico* per l'acido acetico, *etane-dioico* per l' ossalico, *butane-dioico* per il succinico.

Una proposta di Graebe, tendente a conservare i nomi usuali

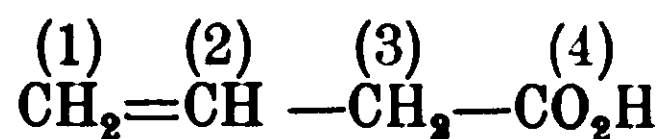
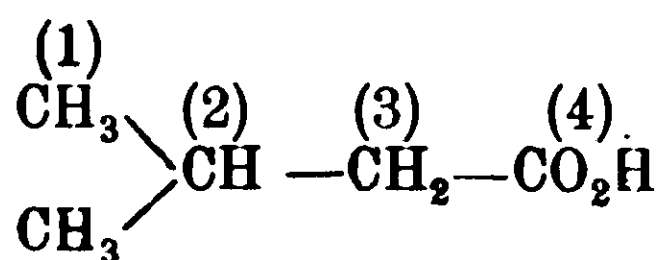
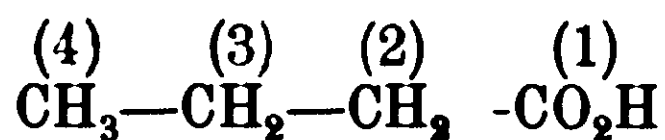
per i primi quattro acidi monobasici, come era stato deciso per gli idrocarburi, viene respinta.

28. *Gli acidi nei quali uno o due atomi di zolfo rimpiazzano altrettanti atomi di ossigeno del carbossile saranno denominati come segue: il solfo legato semplicemente all'atomo di carbonio sarà designato col nome* -TIOL; *se il legame è doppio si userà la particella* TIONE.

$CH_3—CO—SH$	Acido etan-tiolico
$CH_3—CS—OH$	Acido etan-tionico
$CH_3—CS—SH$	Acido etan-tion-tiolico ,

29. *Negli acidi monobasici a catena normale o simmetrica il carbonio del carbossile porta il numero uno: in tutti gli altri casi si conserva la numerazione dell'idrocarburo.*

$$\overset{(4)}{CH_3}—\overset{(3)}{CH_2}—\overset{(2)}{CH_2}-\overset{(1)}{CO_2H}$$

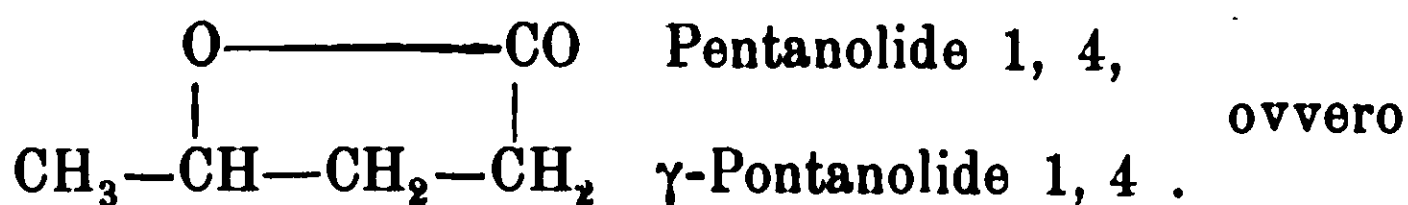
$$\begin{matrix}\overset{(1)}{CH_3} \\ CH_3\end{matrix}\!\!>\overset{(2)}{CH}—\overset{(3)}{CH_2}—\overset{(4)}{CO_2H}$$

$$\overset{(1)}{CH_2}=\overset{(2)}{CH}—\overset{(3)}{CH_2}—\overset{(4)}{CO_2H}$$

30. *Si conservano le convenzioni attuali per i sali e gli eteri composti. Si dirà etanoato di etile, metanoato di calcio, etandioato acido di potassio.*

31. *Le anidridi degli acidi conservano il loro modo attuale di designazione secondo il nome degli acidi corrispondenti.* (Es.: anidride etanoica).

32. *I lattoni saranno designati col suffisso* -OLIDE. *La posizione occupata, nella catena principale, dall' ossigeno alcoolico in rapporto al carbonile, potrà essere espressa con le lettere greche* α, β, γ, δ, *a lato della numerazione abituale.*

$$\begin{matrix} & O & ——— & & CO \\ & | & & & | \\ CH_3— & CH & —CH_2— & & CH_2 \end{matrix}$$

Pentanolide 1, 4, ovvero γ-Pontanolide 1, 4 .

Gli acidi lattonici che derivano da acidi bibasici saranno denominati, come i lattoni da cui essi derivano, aggiungendo il suffisso -OICO.

Passando alla designazione delle funzioni di derivati azotati, il Congresso adotta la maggior parte delle proposte della Sotto-Commissione, le quali apportano del resto piccolissime modificazioni alla nomenclatura attuale.

33. *Amine, nessuna variazione per le ammoniache composte.* (Es.: etilamina, etene-diamina.

Quando il gruppo NH_2 *è considerato come gruppo sostituente esso sarà indicato col prefisso* amino (in luogo di amido). (Es.: acido amino-etanoico). *I corpi nei quali il gruppo bivalente* NH *chiude una catena composta di radicali positivi saranno chiamati* imine.

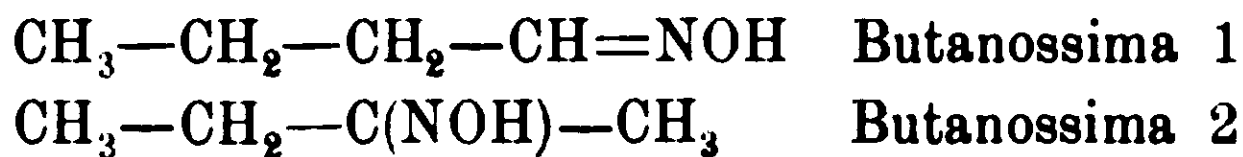
La Commissione propone di denominare il gruppo NH_2 amigene, *e il gruppo* NH imigene.

34. *La nomenclatura in uso per le fosfine, arsine, stibine, sulfine viene conservata.*

35. *I composti derivanti dall' idrossilamina per sostituzione dell' idrogeno dell'ossidrile saranno designati col suffisso* -IDROSSILAMINA

$C_2H_5—O—NH_2$ Etilidrossilamina.

Le ossime saranno denominate aggiungendo il suffisso -OSSIMA *al nome dell' idrocarburo corrispondente :*

$CH_3—CH_2—CH_2—CH=NOH$ Butanossima 1
$CH_3—CH_2—C(NOH)—CH_3$ Butanossima 2

Non si fa dunque più differenza tra le aldossime e le chetossime. La distinzione si basa solamente sulla cifra che indica la posizione del gruppo NOH nella catena.

36. *I nomi d'amidi, imidi, amidossime sono conservati.*

Essi saranno solamente ricavati dall'idrocarburo e non più da quello dell' acido. Si dirà *etanamide* in luogo d' acetamide, *etan-diamide* in luogo d'ossamide, *butanimide* in luogo di succinimide.

37. *Il termine generico uree è conservato; si userà come suffisso per i derivati alcoolici di uree, mentre i derivati per sostituzione acida saranno le* UREIDI, (Esempio : Etilurea, Etanoilureide).

I corpi derivanti da due molecole di urea saranno designati col suffisso -DIUREA, -DIUREIDE. *Le ureidi acide prenderanno il nome di* ACIDI UREICI. *Si rigetta la desinenza* -uramico *ed* -urico.

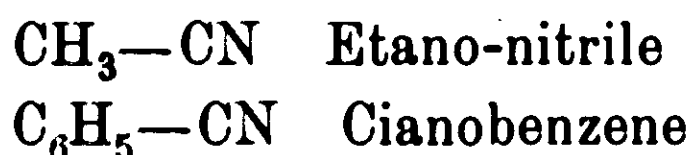
38. *Amidine : questo suffisso è conservato.* (Es.: etanamidina).

39. *Il termine generico guanidina è conservato, ma le differenti guanidine saranno denominate come derivati sostituiti della diamidocarboimidina.*

40. *Betaine : suffisso* -TAINE. (Es. : etanoiltrimetiltaina).

41. *Nitrili. Per i derivati della serie grassa nei quali il gruppo* CN *fa parte della catena principale, si farà seguire il nome dell'idrocarburo dal suffisso* -NITRILE.

La questione è lasciata sospesa per i casi in cui questo gruppo fa parte di una catena laterale. Nella serie aromatica si adotta il prefisso -CIANO

$CH_3—CN$ Etano-nitrile
$C_6H_5—CN$ Cianobenzene

Si vede già in questa decisione l' inconveniente che risulta dall'adozione degli articoli 26 e 27 sulla nomenclatura degli acidi : doppio modo di procedere secondo che i corpi appartengano alla sorie grassa od alla serie aromatica, e il dubbio nel caso delle catene arborescenti.

42. *Carbilamine : La nomenclatura attuale è conservata.*

43. *Eteri isocianici : suffisso* -CARBONIMIDE.

$CO = N—C_2H_5$ Etilcarbonimide
$CS = N—C_2H_5$ Etil-tion-carbonimide .

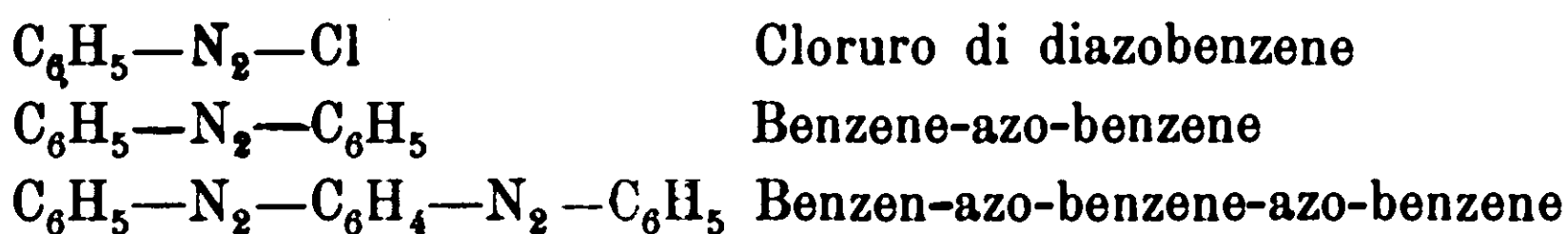
Il prefisso TIONE caratterizza secondo l' articolo 28, l' atomo di zolfo legato per la doppia valenza al medesimo atomo di carbonio.

Le parole scommode di essenza di senapa, d'olio di senapa e di Senevol (*Senfoel*), usate fino ad oggi come nomi generici per indicare i corpi della formola $CS = NR$, sono dunque soppresse.

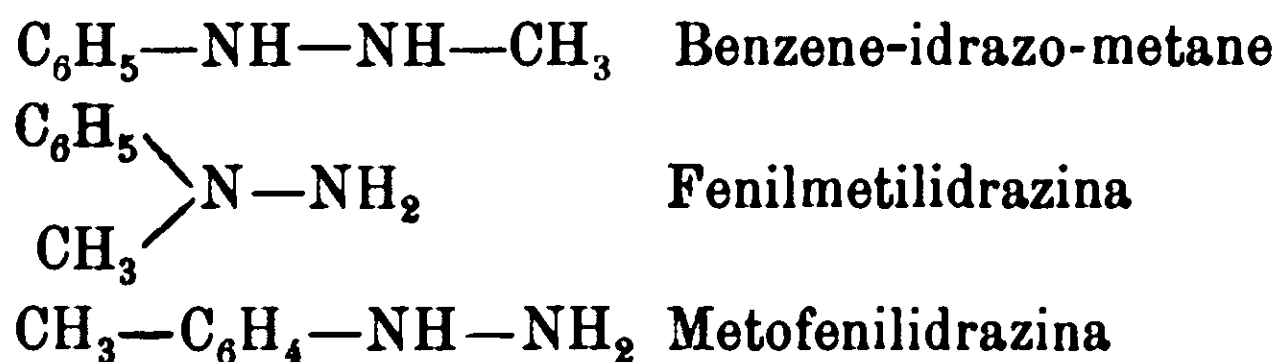
44. *Cianati : questo nome è riservato ai veri eteri , che per saponificazione forniscono l'acido cianico od i suoi prodotti d'idratazione. Si sostituirà il nome di solfocianato con quello di* TIOCIANATO.

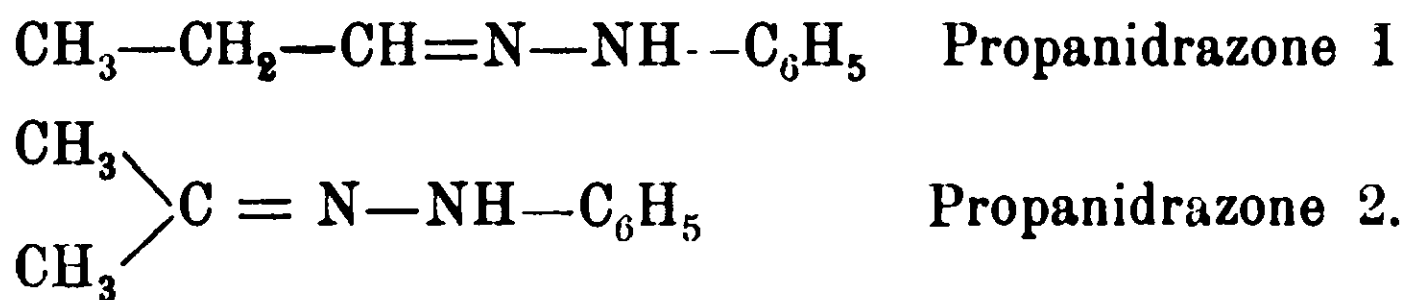
45. *Derivati nitrici : nulla a mutarsi nella nomenclatura attuale,* si continuerà a dire nitroetano, dinitrobenzene etc.

46. *Derivati azoici : le denominazioni* AZO, DIAZO, IDRAZO, AZOSSI, *sono conservati , ma il modo di enunciare questi composti è modificato come segue :*

$C_6H_5—N_2—Cl$	Cloruro di diazobenzene
$C_6H_5—N_2—C_6H_5$	Benzene-azo-benzene
$C_6H_5—N_2—C_6H_4—N_2—C_6H_5$	Benzen-azo-benzene-azo-benzene

(il medesimo principio come per la denominazione degli ossidi).

47. *Le idrazine simmetriche sono considerate come derivati idrazoici e denominate come tali. Le idrazine asimmetriche sono designate col nome dei radicali che esse contengono, seguito dal suffisso* -IDRAZINA.

$C_6H_5—NH—NH—CH_3$	Benzene-idrazo-metane
$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle N—NH_2$	Fenilmetilidrazina
$CH_3—C_6H_4—NH—NH_2$	Metofenilidrazina

48. *Il nome degli idrazoni è formato sostituendo alla terminazione* -AL *ovvero* -ONE *delle aldeidi e dei chetoni il suffisso* -IDRAZONE. *Il termine di osazone è sostituito con quello di* DIIDRAZONE.

$CH_3—CH_2—CH{=}N—NH—C_6H_5$	Propanidrazone 1
$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C = N—NH—C_6H_5$	Propanidrazone 2.

Quì , come per le ossime , è la cifra che indica se l' idrazone deriva da una aldeide o da un chetone.

Dopo aver fissato il modo col quale debbansi indicare le fun-

zioni semplici, il Congresso passa a un argomento molto più difficile, cioè quello della nomenclatura dei composti a funzione complessa. La prima questione che si presenta è la seguente.

È egli possibile di seguire per la designazione delle funzioni complesse le medesime regole che per le funzioni semplici, e conviene aggiungere al radicale, che indica la serie, le desinenze che caratterizzano ciascuna delle funzioni del corpo?

Questa regola proposta da v. Baeyer, e che a prima vista, sembra molto logica, va in pratica disgraziatamente incontro a difficoltà di linguaggio.

Così il corpo:

$$COH-CH_2-CHOH-CO-CO_2H$$

che è contemporaneamente aldeide, alcool, chetone e acido, dovrebbe prendere il nome di acido *pentanolalonoico.* L'accumulazione di desinenze aventi ciascuna il suo significato conduce presto a dei termini bizzarri, complicati e di pronunzia difficile. Ed è, per di più, malagevole fare entrare le cifre che debbano indicare le posizioni dei differenti gruppi sostituenti.

Per risolvere queste difficoltà, i membri della Sotto-Commissione parigina domandavano che nei corpi a funzione multipla, una sola di queste funzioni, quella cioè considerata come più importante, fosse espressa mediante la desinenza suffissa e che le altre funzioni venissero designate con dei prefissi di cui resterebbe a determinarsi la natura per ciascuna funzione. Il nome del corpo soprascritto, potrebbe per esempio, secondo questo sistema, essere quello di *acido 2-cheto-3-ossi-5-aldeidopentanoico*, nome un po' lungo, ma certamente più eufonico che il precedente.

Inoltre esso permette d'intercalare tra le sillabe le cifre indicanti le posizioni e risponde sufficientemente alle esigenze di una nomenclatura di repertorio. Il grande inconveniente di questo sistema sta nel fatto che vengono introdotti due modi di designazione distinti per ciascuna funzione, secondo che questa esiste sola nella molecola o si trova simultaneamente con altre funzioni.

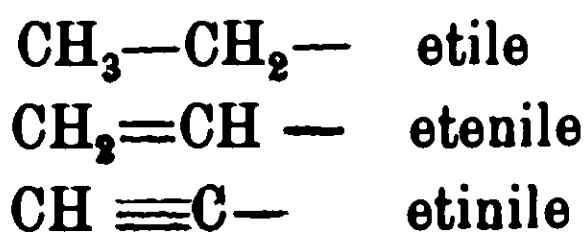
Dopo una lunga discussione, il Congresso, giudicando la questione non sufficientemente studiata, decide di non prendere per il momento decisione alcuna sul riguardo e di rinviarla all'esame della commissione.

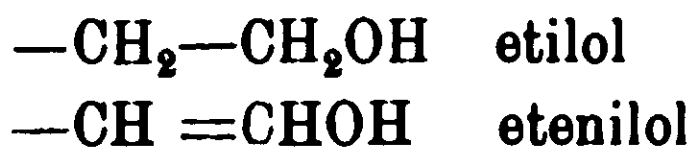
49. *Una discussione più approfondita sulla nomenclatura di composti a funzione complessa è aggiornata, e lo studio di questa questione é rinviato alla Commissione Internazionale, dalla quale venga preparato su questo punto un progetto che sarà sottoposto ad un prossimo Congresso. La Commissione dovrà cercare di conciliare le esigenze della nomenclatura parlata con quella di una terminologia applicabile ai dizionarii.*

III. *Radicali.*

Per la denominazione dei radicali degli idrocarburi, il Congresso adotta le regole seguenti, che possiamo tralasciare di commentare.

50. *I nomi dei radicali monovalenti che derivano dagli idrocarburi per eliminazione d' un atomo di idrogeno, terminano in* -ILE. *Questa desinenza sostituisce il suffisso* -ane *per i radicali degli idrocarburi saturi, e viene aggiunta al nome completo dell' idrocarburo quand' esso non è saturo :*

$CH_3—CH_2—$ etile
$CH_2=CH—$ etenile
$CH\equiv C—$ etinile

51. *I radicali a funzione alcoolica, cioè a dire quelli che derivano dagli alcooli per eliminazione di un atomo di idrogeno direttamente unito al carbonio, sono denominati aggiungendo* OL *al radicale dell'idrocarburo corrispondente :*

$—CH_2—CH_2OH$ etilol
$—CH=CHOH$ etenilol

52. *I radicali delle aldeidi sono denominati come quelli degli alcooli, sostituendo* -AL *ad* -ol :

$—CH_2—CHO—$ etilal

53. *I radicali degli acidi che hanno conservato la funzione acida, quelli cioè che derivano dall'acido corrispondente per eliminazione di un atomo di idrogeno legato al carbonio, sono denominati nel medesimo modo sostituendo ad* ol *il suffisso* OICO

$—CH_2—CO_2H$ etiloico.

Quelli invece, che derivano dall'acido per eliminazione dell'ossidrile carbossilico si indicano con la desinenza -OILE *invece di* oico

CH_3—CO— etanoile.

54. *Quando due radicali sono uniti al medesimo atomo, il più complesso viene enunciato prima.* (Es.: pentilmetilamina, feniletilidrazina).

IV. *Serie aromatica.*

Il Congresso si è occupato della nomenclatura dei composti aromatici nella sua ultima seduta. Questo argomento, così vasto ed importante, non ha potuto essere trattato che in alcune delle sue parti ed in modo affatto superficiale.

Le convenzioni da stabilirsi per la terminologia aromatica possono essere suddivise in tre gruppi secondo che devono rispettivamente tener d'occhio:

1° la denominazione degli idrocarburi fondamentali;

2° la nomenclatura delle catene laterali e dei gruppi sostituenti;

3° il modo di designare i posti di queste catene o gruppi in rapporto al nucleo.

Nessuna risoluzione è stata presa relativamente alla prima questione. Il Congresso di Parigi aveva deciso di sostituire i nomi usuali benzina e naftalina, la cui desinenza aveva il difetto di essere quella riservata alle basi organiche, con quelli di *benzene* e *naftalene.*

Gli autori francesi hanno infatti adottato da poco tempo queste denominazioni. In quanto agli autori tedeschi, essi hanno continuato a servirsi del nome *benzolo,* che non puo essere conservato, perchè ha la desinenza caratteristica degli alcooli.

Nel rapporto che Graebe come membro della commissione internazionale aveva inviato a Parigi, egli aveva espresso un' idea che il congresso di Ginevra non potè sfortunatamente prendere in considerazione. Egli aveva proposto per la benzina il nome di *fene* e per la naftalina. quello di *naftene.*

Questi due nomi oltre ad esser brevi, avrebbero il grande van-

taggio di permettere di conservare, seguendo sempre le regole adottate per la derivazione, le denominazioni tanto comode di *fenile* e *naftile* per i radicali corrispondenti e quelle di fenolo e naftolo per i derivati idrossilati. È da sperarsi che questa proposta venga ripresa ed adottata dal futuro congresso che dovrà fissare definitivamente la nomenclatura dei composti aromatici.

Il secondo punto da considerarsi nella terminologia dei corpi aromatici, quello che riguarda la nomenclatura delle catene laterali e dei gruppi sostituenti, non è stato trattato più a fondo del precedente.

Il congresso si è limitato a prendere in proposito la seguente risoluzione generale:

55. *Nei derivati aromatici ed in tutti i corpi che hanno una catena chiusa, tutte le catene laterali saranno considerate come gruppi sostituenti.*

Questo articolo, molto assoluto nella sua forma presenta delle difficoltà nell'interpretazione.

Secondo questa regola è certo che d'ora innanzi si deve dire *metilbenzene* per *toluene*, acido *benzene-carbonico* o *-carbossilico* per acido benzoico, *benzene-metilal* per aldeide benzoica, acido *benzene-propeniloico* per acido cinnamico; ma il fenolo si dovrà chiamare *benzonolo* secondo l'articolo 18, oppure *ossibenzene* secondo l'articolo 55? L'anilina sarà la *fenilamina* come vuole l'articolo 33 o l'*amidobenzene*? Come si vede vi è una serie di questioni che devono essere ancora risolte.

Quanto alla terza questione, quella dell'annotazione da adottarsi per indicare i posti dei gruppi sostituenti, essa è stata risolta in un modo, secondo noi, felice per quel che riguarda il nucleo benzenico.

Il rapporto della Sotto-Commissione racchiudeva infatti in questa delicata questione un progetto ben dettagliato dovuto al Combes, progetto che per la sua semplicità e precisione ha raccolto tutti i suffragi. Noi non sapremmo far meglio che lasciare in proposito la parola al suo autore e di trascrivere lo stesso testo del rapporto.

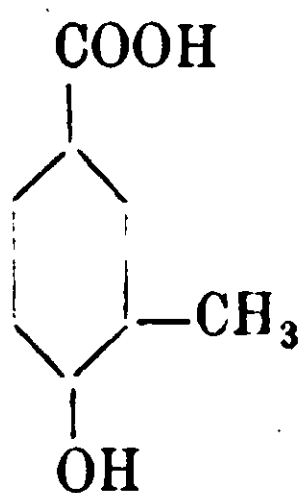
Fin dal principio il Kekulé propose di indicare i sei vertici dell'esagono del benzene con i numeri 1, 2, 3, 4, 5, 6 e di indicare così con una cifra i posti relativi dei sostituenti del nucleo benzenico.

Koerner, per denominare facilmente i derivati bisostituiti, propose di indicare i composti della serie 1, 2 col prefisso *orto*, quelli della serie 1, 3 col prefisso *meta* ed infine quelli della serie 1, 4 col prefisso *para*. Questo modo di indicazione è oggi accettato da tutti e permette di denominare chiaramente tutti i derivati bisostituiti.

Quando il numero delle sostituzioni subìte dal nucleo benzenico è superiore a due, il problema della denominazione dei diversi composti isomerici, di cui la teoria prevede l' esistenza, diventa molto più complicato. Si è tentato di impiegare i nomi di: attiguo (*v*), simmetrico (*s*) ed asimmetrico (*a*) per i tre isomeri possibili tri- e tetra-sostituiti. Questa nomenclatura, sufficiente nel caso in cui l'agente sostituente è unico, non potrebbe essere impiegata quando i gruppi sostituenti sono diversi. Perciò si fu costretti a ritornare alla designazione di Kekulé, che consiste, come abbiamo già detto, nel numerare i vertici dell'esagono. È questo un mezzo assai comodo per indicare tutti i derivati conosciuti e quelli di cui si può prevedere l'esistenza.

Sfortunatamente nella pratica si va incontro a gravi difficoltà.

La grande simmetria della formola schematica del benzene, nella quale nulla distingue un vertice dell'esagono dall'altro, fa sì che si può indifferentemente attribuire l'indice 1 ad uno qualunque di questi vertici; ne viene di conseguenza che lo stesso composto può essere rappresentato da parecchi simboli differenti: non basta perciò enunciare le posizioni degli elementi sostituenti bisogna anche dare il nome del sostituente dopo ogni cifra. Per esempio l' acido omoparaossibenzoico rappresentato dallo schema seguente:

```
   COOH
    |
   / \
  |   |
  |   |—CH3
   \ /
    |
    OH
```

potrà essere indicato con i simboli:

CO_2H (1) CH_3 (3) OH (4) — CH_3 (1) CO_2H (3) OH (6)
CH_3 (1) OH (2) CO_2H (5) — CO_2H (1) OH (4) CH_3 (5)
OH (1) CH_3 (2) CO_2H (4) — OH (1) CO_2H (4) CH_3 (6)

secondo che si attribuisce il posto 1 al gruppo CO_2H, CH_3, oppure a OH.

Con questo metodo si costruisce facilmente lo schema di un corpo qualunque, e gli schemi corrispondenti alle 6 designazioni precedenti sono evidentemente sovrapponibili; ma vi sono due inconvenienti. Anzitutto la scrittura è complicata e di più vi sono 6 modi diversi di scrivere uno stesso derivato trisostituito secondo che si dà il posto 1 all'uno od all'altro dei tre gruppi sostituiti, e malgrado una grande abitudine non si riesce ad identificare a prima vista questi simboli apparentemente così diversi; bisogna ricorrere al mezzo lungo e noioso della sovrapposizione degli schemi.

Ci è sembrato che adottando un certo numero di convenzioni complementari la designazione per cifre dei vertici dell' esagono diverrebbe un mezzo semplicissimo per abbreviare considerevolmente la scrittura delle notazioni ed indicare senza ambiguità un derivato sostituito qualunque con un solo simbolo in modo che si possa sempre costruire, senza esitazione la sua formola schematica in un solo modo e per conseguenza identificarla a prima vista con una formola data.

Come abbiamo osservato più sopra l' assoluta simmetria della formola del benzene produce grandi difficoltà nella nomenclatura scritta dei derivati del benzene, perchè permette di attribuire il posto 1 ad uno qualunque dei suoi sostituenti. Ci è sembrato che fissando in modo preciso a quale degli elementi sostituiti spetta in un composto qualunque il posto 1, ed inoltre in quale ordine si devono enunciare gli altri posti, si introdurrebbe una asimmetria artificiale, che semplificherebbe considerevolmente la nomenclatura.

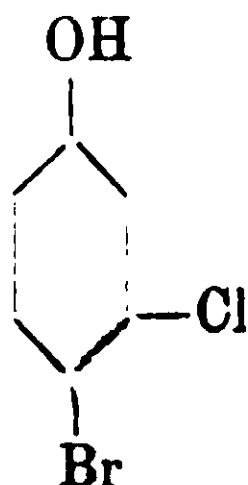
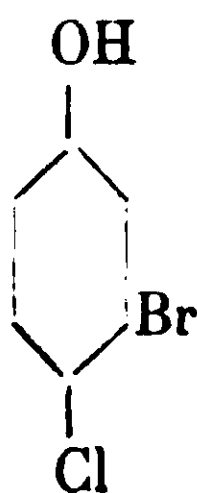
Per giungere a questo risultato il Combes propone le regole seguenti, che vengono adottate dal congresso :

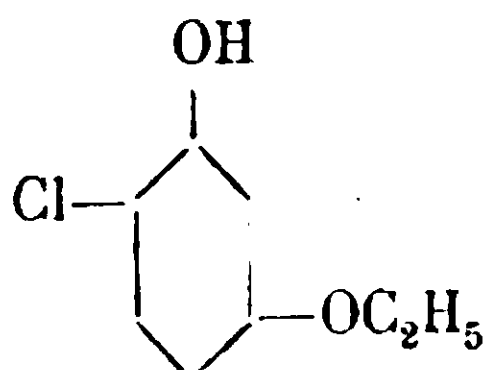
56. *Gli atomi di carbonio del nucleo benzenico sono numerati da 1 a 6.*

57. *In un derivato poli-sostituito del benzene si attribuirà l'indice 1 al gruppo sostituente nel quale l'atomo legato direttamente al nucleo ha il peso atomico più piccolo.*

Così, per esempio, in un fenolo cloro-bromurato il posto 1 appartiene all'ossidrile; invece in un fenolo cloronitrato appartiene al gruppo NO_2.

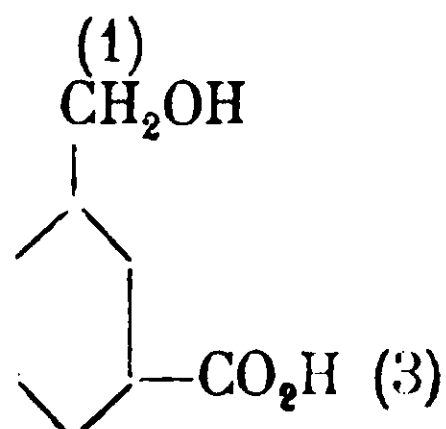
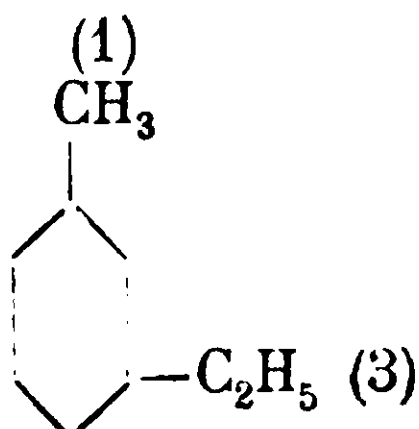
58. *Essendo fissato il posto 1 si enuncieranno successivamente i gruppi seguendo l' ordine dei pesi crescenti degli atomi legati direttamente al nucleo.*

Il fenolo cloro-bromurato (OH; —Cl; Br) si scriverà 1, 3 4

Il suo isomero (OH; Br; Cl) si scriverà 1, 4, 3

In caso di identità di due atomi legati al nucleo, si considereranno gli altri atomi del gruppo classificandoli secondo l' ordine dei pesi atomici

Il derivato (OH; Cl—; —OC_2H_5) si scriverà 1, 3, 6

Nel caso in cui esistono diverse catene laterali, si metteranno in prima linea quelle che non racchiudono che un solo atomo di carbonio. Per classificare queste catene fra di loro, si terrà conto se esse derivano dal gruppo CH_3 *per sostituzione di 1, 2 o 3 atomi di idrogeno, ed in ciascuna di queste categorie avrà il primo posto la modificazione che produrrà il più piccolo accrescimento del peso molecolare*

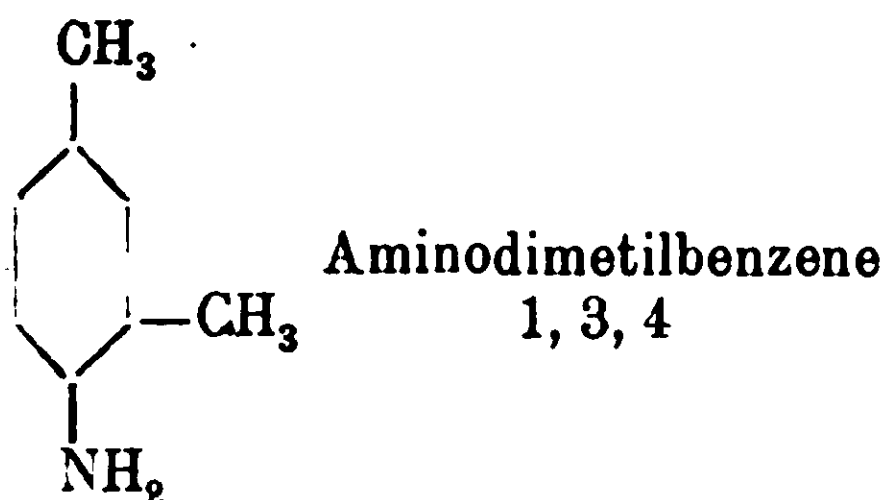
(1) CH_3 ; —C_2H_5 (3)

(1) CH_2OH ; —CO_2H (3)

59. *Quando lo stesso gruppo sostituente si ripete parecchie volte, si adotterà, per attribuirgli l' indice 1, quello che darà al secondo gruppo enunciato l'indice meno elevato*

CH_3

$—CH_3$

NH_2

Aminodimetilbenzene
1, 3, 4

60. *Quando due nuclei benzenici sono uniti direttamente o indirettamente, gli indici del nucleo enunciato per ultimo saranno accentuati.* (Proposta di Graebe).

Armstrong espone ancora un progetto generale di nomenclatura di tutti i corpi contenenti catene chiuse non sature (piridina, pirrolo, furfurano ecc.). Bouveault gli oppone idee che ha svolto sullo stesso argomento nel rapporto della sotto-commissione. Mancando il tempo per discutere a fondo questo capitolo, il congresso decide di rinviarlo ad una futura riunione della commissione :

61. *La discussione sulla nomenclatura dei corpi contenenti catene chiuse non sature è rinviata ad un' epoca in cui la pubblicazione delle idee di Armstrong su questo argomento avrà permesso alla commissione di confrontarle colle proposte di Bouveault.*

In fine l' assemblea chiude la serie delle sue decisioni col seguente voto riguardante la loro applicazione:

62. *La commissione invita i redattori dei grandi giornali chimici ad intendersi sull'applicazione dei principii che essa ha adottato.*

Queste sono le risoluzioni prese dal congresso di Ginevra. Essi invero non risolvono, tutte le questioni , nè tolgono tutte le difficoltà. Molti argomenti sono stati appena sfiorati, molti capitoli sono stati lasciati completamente da parte. L'applicazione dei me-

todi di nomenclatura adottati potrà soltanto dimostrarne l'utilità ed indicare le modificazioni che vi si dovranno introdurre. Bisognerà anche che un futuro e, speriamo, prossimo congresso completi l'opera iniziata. I risultati sinora ottenuti sono in ogni caso di una importanza considerevole. Il congresso internazionale di Ginevra, stabilendo i principii della nomenclatura ufficiale avrà dato le basi solide e durevoli della riforma che si era proposto di compiere.

Influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni idroalcooliche degli acidi organici;

memoria di GAETANO MAGNANINI.

(Giunta il 10 giugno 1892).

In una estesa memoria, presentata poco fa alla Accademia Gioenia in Catania, io sono arrivato alle seguenti conclusioni:

a) Nelle soluzioni acquose degli acidi organici, non contenenti ossidrile, l'aggiunta di acido borico non produce mai aumento di conducibilità elettrica.

b) Nelle soluzioni acquose degli ossiacidi, contenenti almeno un ossidrile alcoolico in posizione α col carbossile, ovvero, se si tratta di ossiacidi aromatici, un ossidrile fenico in posizione orto, l'acido borico determina sempre, colla sua aggiunta, un aumento più o meno considerevole nella conducibilità elettrica.

c) Nelle soluzioni acquose degli ossiacidi non contenenti alcun ossidrile alcoolico in posizione α col carbossile, nè un ossidrile fenico in posizione orto; l'acido borico, di regola, non determina mai un aumento nella conducibilità; però per gli ossiacidi aromatici contenenti due o più ossidrili fenici in posizione orto fra di loro (come per es. è il caso nell'acido gallico) si può avere un aumento sensibile nella conducibilità, anche se nessuno degli ossidrili fenici si trova in posizione orto col carbossile.

Il metodo dell'acido borico, può perciò applicarsi come metodo

diagnostico, e servire in molti casi alla risoluzione del problema della costituzione di acidi organici ossigenati.

Affinchè però queste conclusioni possano trovare una applicazione, è necessario che gli acidi che si esaminano sieno solubili nell'acqua: non è necessario, come si può rilevare dalle numerose misure da me fatte, che la solubilità dell'acido che si studia sia molto grande, potendo di regola bastare una soluzione fatta con una parte di acido ed anche meno, sopra mille parti di acqua; ma è però sempre desiderabile di potere portare in presenza della maggiore quantità di acido borico, una massa di acido non troppo piccola. Inoltre vi sono molti acidi affatto insolubili nell'acqua, e per i quali dunque non è possibile applicare il criterio diagnostico da me scoperto.

È per questo che, servendomi in parte del materiale già raccolto, io ho voluto sperimentare l'influenza che l'acido borico esercita sulla conducibilità elettrica delle soluzioni idroalcooliche degli acidi organici; non ho esteso le misure ad un numero di acidi molto considerevole, anche per essermi convinto che l'uso dell'alcool come solvente, non altera le conclusioni alle quali io sono pervenuto nello studio delle soluzioni acquose. Quegli acidi che presentano in soluzione acquosa un aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico, presentano anche un aumento nelle soluzioni idroalcooliche (1).

Nello stesso tempo, indirettamente, ho portato poi un piccolo contributo sperimentale, per la conoscenza della conducibilità elettrica degli acidi organici nelle soluzioni idroalcooliche. Questo problema, assai importante, a mio credere, quando si voglia cercare la spiegazione del meccanismo che il solvente esercita nella dissociazione degli elettroliti disciolti, è stato fino ad ora assai poco considerato (2).

(1) Alcool: 20-80 %.

(2) Quando questa memoria era già scritta mi è pervenuto l'ultimo fascicolo dello Zeitschrift für Phys. Chemie, contenente una memoria dell'Arrhenius; il quale nello studio delle soluzioni degli elettroliti fatte con alcool molto diluito (10 %), ed in generale nello studio delle soluzioni fatte con acqua ed aggiunta di sostanze non dissociate, è pervenuto a dei risultati concreti. La conducibilità, per gli elettroliti molto dissociati, diminuisce, quasi unicamente in causa dell'aumentato attrito interno, e la diminuzione nel grado della dissociazione è

Le misure vennero fatte col metodo consueto (¹), alla temperatura di 25°, ed i valori delle conducibilità molecolari, $\mu_v = \lambda v$, si trovano perciò stabiliti in base alla conducibilità del cloruro di potassio, il quale, a 25°, per una soluzione $\frac{1}{50}$ N per cui dunque è $v = 50$, ha secondo Kohlrausch una conducibilità elettrica molecolare eguale a $\mu_v = 129{,}7$.

Le soluzioni vennero preparate servendomi di cinque liquidi idroalcoolici differenti; e per ciascuno di questi venne determinata col mezzo di un picnometro la densità a 15°, riferita a quella dell' acqua presa alla medesima temperatura; da cui si ricava la quantità per cento in peso di alcool (²).

Tutto questo è indicato dalla seguente tabella:

	densità $\frac{15^0}{15^0}$	Percentuale di alcool		densità $\frac{15^0}{15^0}$	Percentuale di alcool
I.	0, 97341	18, 6	IV.	0, 91527	51, 7
II. (a	0, 97354	18, 5	V.	0, 86545	73, 0
III.	0, 95279	33, 0			

Di questi liquidi, quelli indicati coi numeri 1, III, IV e V, vennero preparati diluendo con acqua un buon alcool del commercio, previamente rettificato sopra l' acido tartarico; il liquido segnato col N. II (a, venne ottenuto diluendo con acqua un alcool assoluto di Kahlbaum. Siccome le conducibilità elettriche molecolari trovate per uno stesso acido, in soluzioni fatte coi numeri I e II (a, furono le medesime, non ho stimato necessario di sottoporre ad una ulteriore rettificazione l'alcool adoperato come solvente.

trascurabile; per le sostanze poco dissociate (acidi organici) e, sopratutto poi, se le quantità di alcool aggiunto sono maggiori, i rapporti sono alquanto più complessi, ed in tali casi la variazione nel grado di dissociazione è più o meno considerevole.

(¹) Zeit. f. Phys. Ch. II, 561.

(²) Landolt u. Börnstein Phys. Chem. Tabellen, pag. 151.

La conducibilità propria ai liquidi alcoolici, I, II (a, III, IV e V, adoperati, era assai piccola; di poco superiore a quella dell'acqua distillata; essa era espressa da $\lambda = 0{,}005\text{-}0{,}004$. Nel calcolo delle conducibilità, io non ho creduto di tenere conto di questa conducibilità del solvente.

Gli acidi sperimentati erano i medesimi preparati da me studiati in soluzione acquosa; le misure fatte sono per conseguenza attendibili; e non è nemmeno a temersi che una parziale eterificazione degli acidi, per effetto dell'alcool, abbia potuto condurre a risultati erronei (1). Una soluzione alcoolica (fatta col N. IV) di acido borico, contenente la mezza grammi-molecola $\frac{1}{2}$ $Bo(OH)_3$ in un volume di un litro, aveva, a 25^0, una conducibilità elettrica espressa da $\lambda = 0{,}0062$. Come si vede dunque, sebbene l'alcool etilico contenga un ossidrile, l'aumento di conducibilità che si verifica per aggiunta di acido borico è, come per molti (2) dei composti contenenti ossidrile, quasi insensibile.

Per le soluzioni alcooliche contenenti α-, od orto-ossiacidi assieme ad acido borico, io ho osservato spesso una lenta e piccola diminuzione di conducibilità col trascorrere del tempo. Non ho studiato a fondo questo fenomeno, il quale indicherebbe che, nel diluire con alcool quelle soluzioni, l'equilibrio chimico non si stabilisce prontamente; ma mi sono limitato per ora, a fare le misure, pochi minuti dopo preparate le rispettive soluzioni.

Nelle seguenti pagine si trovano riportate le misure fatte ogni volta per ciascun acido e per ciascuno dei solventi adoperati. I valori di v esprimono, in litri, come al solito, i volumi contenenti la grammi-molecola dell'acido esaminato; e μ_v sono le conducibilità elettriche molecolari rispettivamente trovate. Per le soluzioni fatte con aggiunta di acido borico, le quantità stochiometriche, per ciascun caso riportate, indicano sempre numeri di grammimolecole, e V sono, in litri, i volumi di soluzione che li contengono. Anche nel caso di aggiunta di acido borico, i valori μ_v si trovano calcolati come se l'acido borico non vi fosse, cioè non sono altro che i prodotti dei valori di λ per i rispettivi volumi v.

(1) Vedi Kablukow ed altri.

(2) Gazz. chim. 1890, pag. 448 e 1891, pag. 226.

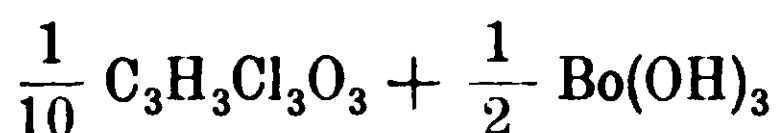
Ove non è espressamente indicato in contrario, le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

Acido triclorolattico

$$CCl_3—CH(OH)—CO_2H.$$

Alcool N. I al 18,6 $^0/_0$:

υ	μυ	υ	μυ
16	37,5	128	85,8
32	50,5	256	108
64	66,6		

$$\frac{1}{10} C_3H_3Cl_3O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ	V	υ	μυ
1	16	79,8	8	128	97,7
2	32	84,4	16	256	108
4	64	90,0			

Come si vede per l' acido triclorolattico si ottiene, come in soluzione acquosa, anche in soluzione alcoolica per aggiunta di acido borico un notevole aumento nella conducibilità; questo aumento è maggiore nella soluzione più concentrata, perchè maggiore vi è la massa attiva dell'acido borico; diluendo la soluzione, la conducibilità si accosta abbastanza rapidamente al valore normale.

Acido β-ossibutirrico

$$CH_3—CH . OH—CH_2—CO_2H$$

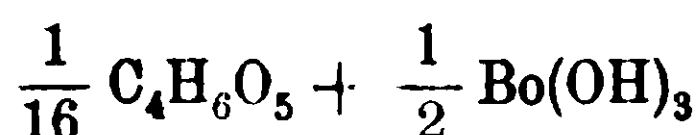
L'acido β-ossibutirrico, tanto in soluzione acquosa come pure in soluzione alcoolica, non dà, in armonia colla sua costituzione, nessun aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico. Il suo comportamento corrisponde dunque a quello dell' acido β-ossipropionico, del quale esso è un omologo.

Acido malico

$$CO_2H—CH.OH—CH_2—CO_2H$$

Alcool 18,6 %:

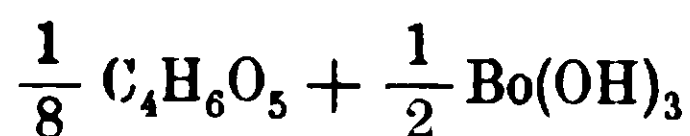
υ	μυ	υ	μυ
16	11,5	64	22,0
32	15,9	128	30,2

$$\frac{1}{16} C_4H_6O_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ	V	υ	μυ
1	16	33,1	4	64	29,7
2	32	30,0	8	128.	33,9

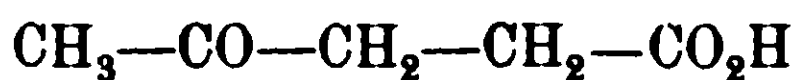
Per l' acido malico si osserva, come in parecchi altri casi, che i valori di μυ col crescere del volume, dapprima diminuiscono per risalire dopo. Questo comportamento si spiega analogamente come quello dell' acido tartarico in soluzione acquosa ([1]). Adoperando come solvente un alcool più concentrato, la conducibilità elettrica molecolare dell'acido malico diventa molto più piccola, ma in confronto l'aumento relativo prodotto dall'acido borico è maggiore.

Alcool N. IV al 51,7 %:

υ	μυ	υ	μυ	υ	μυ
4	1,28	8	1,81	16	2,51

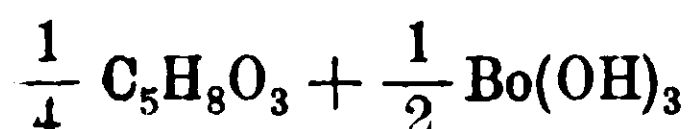
$$\frac{1}{8} C_4H_6O_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

υ	μυ	υ	μυ
8	13,0	32	8,72
16	10,6	64	7,60

Acido levulinico

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO_2H$$

Alcool 18,6 %:

υ	μυ	υ	μυ	υ	μυ
4	1,34	8	1,95	12	2,39

([1]) Gazz. chim. 1890.

$$\frac{1}{4} C_5H_8O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ	V	υ	μυ	V	υ	μυ
1	4	1,32	2	8	1,93	4	12	2,39

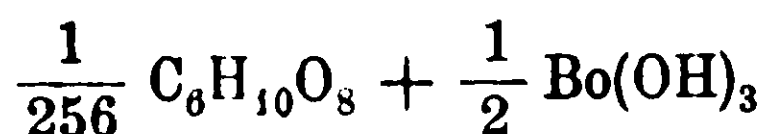
L'acido levulinico, che non contiene ossidrile, non presenta dunque in soluzione alcoolica, come in soluzione acquosa, aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico; presenta invece, come in soluzione acquosa, una piccola diminuzione, la quale sarebbe anche maggiore se si tenesse calcolo dell' aumento di conducibilità, sebbene piccolo, che l'acido borico, sciolto nell'alcool, da solo determina.

Acido mucico

$$CO_2H—(CHOH)_4—CO_2H$$

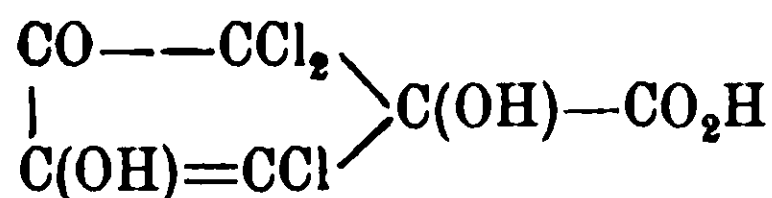
Alcool 18,6 %:

$$υ = 256 \qquad μ_υ = 46,4$$

$$\frac{1}{256} C_6H_{10}O_8 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ	V	υ	μυ
1	256	102	2	512	103

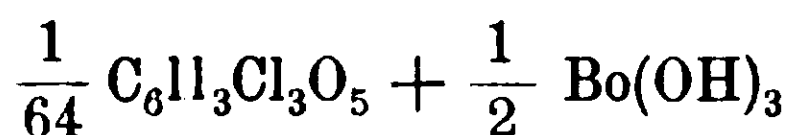
L' aumento è, come avviene in generale in soluzione acquosa per gli ossiacidi contenenti più ossidrili, relativamente molto notevole.

Acido triclorodichetopentametilenossicarbonico (*)

```
CO——CCl2\
|        >C(OH)—CO2H
C(OH)=CCl/
```

Alcool 51,7 %:

υ	μυ	υ	μυ
64	37,3	128	48,9

(*) Per gli acidi segnati con asterisco le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco; per l'acido $C_6H_3Cl_3O_5$ le misure vengono da me pubblicate con una certa riserva sopra l'assoluta purezza del preparato esaminato.

$$\frac{1}{64} C_6H_3Cl_3O_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ	V	υ	μυ
1	64	45,5	2	128	51,4

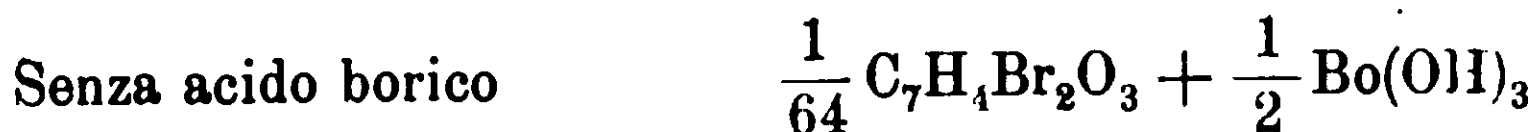
L' aumento abbastanza notevole che si ottiene in soluzione alcoolica con questo ossiacido è molto interessante. In soluzione acquosa, dove questa sostanza è fortemente dissociata, l' aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico, è inavvertibile; questo fa vedere quale vantaggio si possa ritrarre, in certi casi nei quali si tratti di applicare il mio Metodo diagnostico, dallo studio delle soluzioni alcooliche dell'acido da esaminarsi.

Acido bibromoparaossibenzoico (*)

$$C_6H_2 . Br_2 . OH . CO_2H \ ; \ CO_2H : Br : OH : Br = 1 : 3 : 4 : 5$$

Ho purificato per successive cristallizzazioni un preparato ottenuto dal Prof. Balbiano, e da lui lasciato nella collezione di questo laboratorio. La sostanza esaminata fondeva esattamente a 267-268^0.

Alcool N. III al 33,0 $^0/_0$:

Senza acido borico $\qquad \frac{1}{64} C_7H_4Br_2O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$

υ	μυ	;	V	υ	μυ
64	5,30		1	64	5,46

Per l'acido bibromoparaossibenzoico non si può dunque parlare di aumento di conducibilità. Il piccolo aumento che si osserva, 3 $^0/_0$, si spiega osservando che la conducibilità elettrica $\lambda = \frac{\mu_\upsilon}{\upsilon}$ delle soluzioni sperimentate è molto piccola, di fronte alla quale dunque la conducibilità propria all'alcool in presenza di acido borico non si può più trascurare.

Acido o-nitrosalicilico (*).

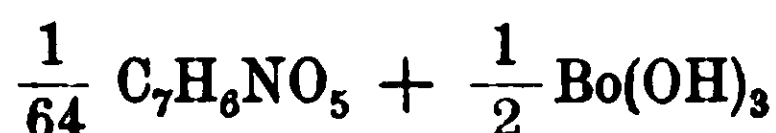
$CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 3$

Alcool N. II (a al 18,5 %:

υ	μυ	υ	μυ
64	134	256	176
128	157		

Alcool 18,6 %:

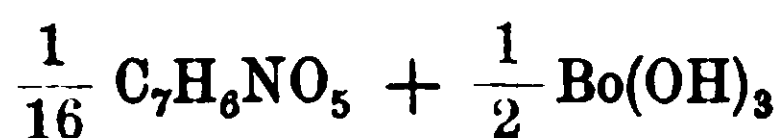
υ	μυ	υ	μυ
64	133	256	176
128	156		

$$\frac{1}{64} C_7H_6NO_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ
1	64	137
2	128	157

L'influenza esercitata dall'acido borico sopra la conducibilità è assai piccola, ciò che si spiega in parte osservando che l'acido nitrosalicilico è molto forte; la sua conducibilità è tale che quella propria all'acido borico si può di gran lunga trascurare. Il comportamento dell'acido nitrosalicilico non deve quindi confondersi con quello dell'acido bibromoparaossibenzoico.

Alcool 51,7 %:

υ	μυ	υ	μυ
16	26,9	128	54,8
32	35,3	256	63,7
64	44,7	512	71,0

$$\frac{1}{16} C_7H_6NO_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	υ	μυ
1	16	29,0
2	32	35,9
4	64	44,7

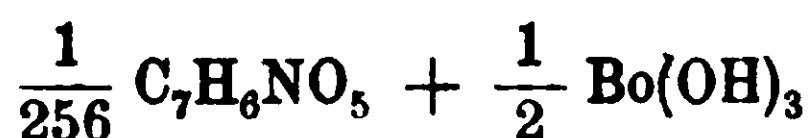
L'aumento è quì più sensibile, probabilmente perchè la soluzione V = 1 è più concentrata.

Acido paranitrosalicilico (*)

$CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$

Alcool 18,6 %:

υ	256	512	1024
μ_υ	157	177	189

$$\frac{1}{256} C_7H_6NO_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4
υ	256	512	1024
μ_υ	168	180	190

Alcool 51,7 %:

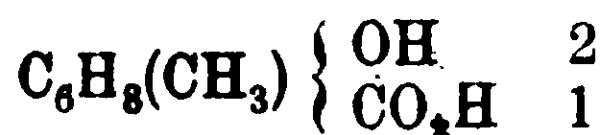
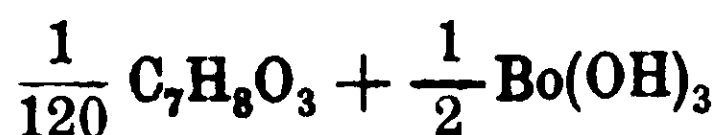
υ	16	32	64	128	256
μ_υ	20,0	27,1	35,3	44,5	54,3

Acido ortocresotinico

$$C_6H_3(CH_3) \begin{cases} OH & 2 \\ CO_2H & 1 \end{cases}$$

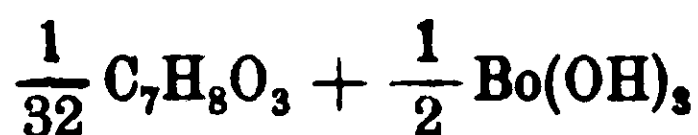
Alcool 18,6 %:

υ	120	240	480	960
μ_υ	49,4	66,0	86,0	107

$$\frac{1}{120} C_7H_8O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8
υ	120	240	480	960
μ_υ	89,2	93,4	101	111

Alcool N. V al 73,0 %:

υ	8	16
μ_υ	0,624	0,901

$$\frac{1}{32} C_7H_8O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2
υ	32	64
μυ	8,84	7,7

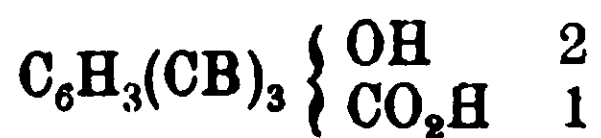
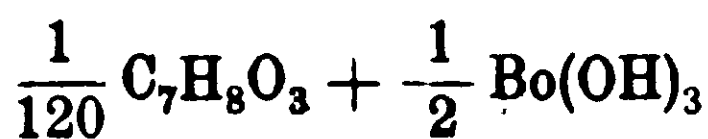
Per soluzioni fatte con alcool piuttosto concentrato gli aumenti di conducibilità che si ottengono coll' acido o-cresotinico, sono dunque in proporzione maggiori; la differenza nei valori delle conducibilità, con, e senza aggiunta di acido borico, è invero più piccola, ma il loro rapporto è in valore assoluto più grande.

Acido metacresotinico

$$C_6H_3(CB)_3 \begin{cases} OH & 2 \\ CO_2H & 1 \end{cases}$$

Alcool 18,6 %:

υ	120	240	480	960
μυ	44,0	59,5	77,6	99,4

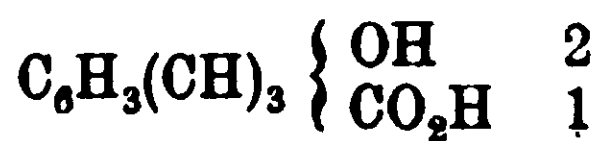
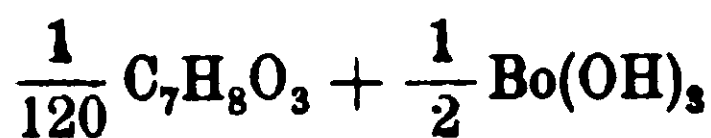
$$\frac{1}{120} C_7H_8O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8
υ	120	240	480	960
μυ	88,4	91,6	97,4	106

Acido paracresotinico

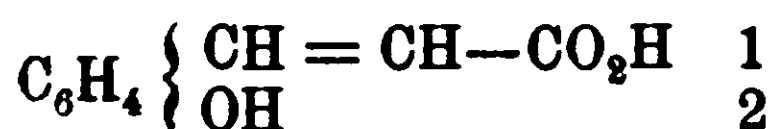
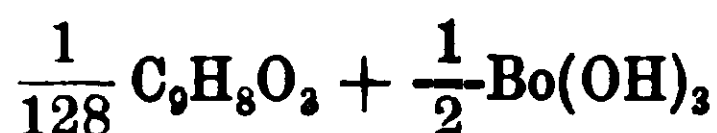
$$C_6H_3(CH)_3 \begin{cases} OH & 2 \\ CO_2H & 1 \end{cases}$$

Alcool 18,6 %:

υ	120	240	480	960
μυ	47,4	63,5	83,6	105

$$\frac{1}{120} C_7H_8O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8
υ	120	240	480	960
μυ	90,6	94,2	102	112

Acido o-cumarico (*)

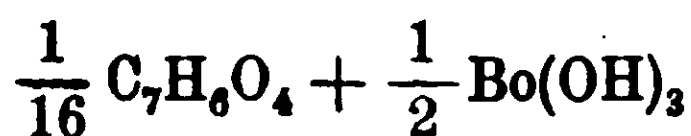
$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CH-CO_2H & 1 \\ OH & 2 \end{cases}$$

Alcool 18,6 %:

Senza acido borico		$\frac{1}{128} C_9H_8O_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$	
$v =$	128	$v =$	128
$\mu_v =$	6,65	$\mu_v =$	6,99

Anche per l'acido o-cumarico (come venne già osservato in soluzione acquosa) si ripete il caso osservato per l'acido bibromoparaossibenzoico; si ottiene per aggiunta di acido borico un incremento piccolissimo nel valore della conducibilità, dovuto al fatto che in paragone alla piccolissima conducibilità $\lambda = \frac{6,65}{128}$ della soluzione di acido o-cumarico sperimentata, la conducibilità propria all'acido borico non si può più trascurare.

Acido β-resorcilico (*)

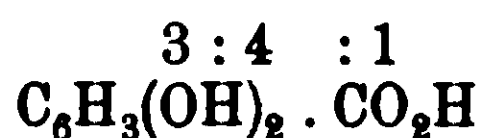
$CO_2H : OH : OH = 1 : 2 : 4$

v	16	32	64	128	256
μ_v	13,3	19,3	27,1	37,4	50,2

$$\frac{1}{16} C_7H_6O_4 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8
v	16	32	64	128
μ_v	68,4	66,6	64,0	65,4

L'acido β-resorcilico anche in soluzione alcoolica presenta dunque con acido borico un aumento considerevole nella conducibilità, corrispondentemente all' ossidrile in posizione orto che contiene. Per una soluzione contenente $\frac{1}{16} C_7H_6O_4 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$ per litro, l'aumento che si osserva nella conducibilità molecolare dell' acido β-resorcilico è dato da 55,1 unità, e la nuova conducibilità è più che cinque volte maggiore della normale.

Acido protocatechico

$$\overset{3\,:\,4\quad:\,1}{C_6H_3(OH)_2\,.\,CO_2H}$$

Alcool 18,6 %:

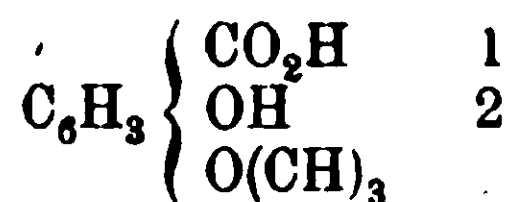
v	16	32
μ_v	2,61	3,70

$$\frac{1}{16}\,C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}\,Bo(OH)_3$$

V	1	2
v	16	32
μ_v	3,47	4,27

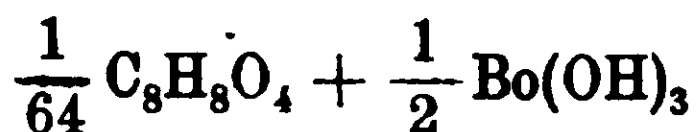
È interessante confrontare il comportamento dei due isomeri $C_6H_3(OH)_2\,.\,CO_2H$. Per l'acido β-resorcilico, che contiene un ossidrile in posizione orto col carbossile, l'aumento di conducibilità è, come ho fatto osservare, grandissimo; per l'acido protocatechico che non contiene ossidrile in posizione erto col carbossile, ma che contiene invece due ossidrili in posizione orto fra loro, l'aumento di conducibilità, per aggiunta di acido borico, è incomparabilmente più picoolo; l'aumento per una soluzione contenente $\left(\frac{1}{16}\,C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}\,Bo(OH)_3\right)$ per litro, è di sole 0,86 unità. Questo comportamento corrisponde a quanto venne da me osservato anche nelle soluzioni acquose, e trova la sua spiegazione nel come, alla lor volta si comportano i fenoli polivalenti, contenenti almeno due ossidrili in posizione orto fra di loro [1].

Acido guaiacolcarbonico

$$C_6H_3\begin{cases} CO_2H & 1 \\ OH & 2 \\ O(CH)_3 & \end{cases}$$

Alcool 18,5 %:

v	μ_v	v	μ_v
32	32,7	256	80,2
64	45,3	512	102
128	61,1	1024	123

[1] Gazz. chim. 1891, vedi la mia Memoria già citata.

Alcool 18,6 %:

v	64	128	256	512
μ_v	44,7	60,4	79,0	100

$$\frac{1}{64} C_8H_8O_4 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8
v	64	128	256	512
μ_v	84,1	89,3	96,6	106

Alcool 33 %:

v	16	32	64	96	192
μ_v	10,7	15,0	20,7	24,8	33,2

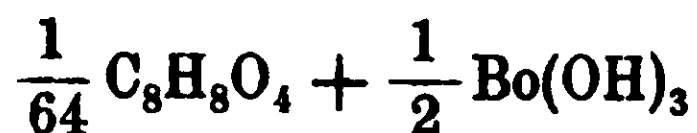
$$\frac{1}{64} C_8H_8O_4 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4
v	64	128	256
μ_v	47,2	48,8	52,1

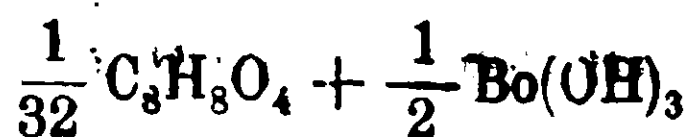
Alcool 73 %:

$$v = 16 \qquad \mu_v = 1,25$$

Acido orsellinico (¹)

$$C_6H_2 . (OH)_2 . (CH_3) . CO_2H \; ; \; CO_2H : OH : CH_3 : OH = 1 : 2 : 4 : 6$$

L' acido orsellinico presentava un certo interesse, essendo uno di quegli ossiacidi che, per insolubilità nell' acqua, non possono venire sperimentati che in soluzione alcoolica. L'aggiunta di acido borico alle soluzioni alcooliche di acido orsellinico, ha dato luogo, in armonia colla costituzione chimica di questa sostanza, ad un notevolissimo aumento di conducibilità. Il preparato proveniva dalla fabbrica di Schuchardt, e venne da me purificato per successive cristallizzazioni.

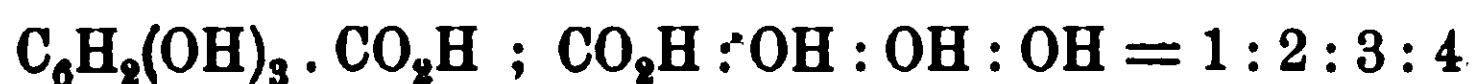
(¹) Pesando l'acido seccato a 100° (Hesse, Ann. 117).

Alcool 33 °/₀ :

υ	32	64
μ_υ	5,58	7,73

$$\frac{1}{32} C_8H_8O_4 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4
υ	32	64	128
μ_υ	54,6	54,2	53,0

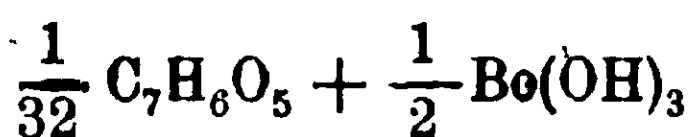
Acido pirogallolcarbonico

$C_6H_2(OH)_3 . CO_2H$; $CO_2H : OH : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4$

Alcool 18,5 °/₀ :

υ	32	64	128	256
μ_υ	18,6	25,9	35,5	48,0

Alcool 18,6 °/₀ :

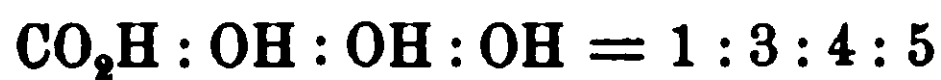
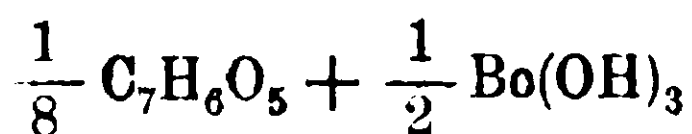
(υ = id.)	μ_υ	18,5	25,7	35,4	48,0

$$\frac{1}{32} C_7H_6O_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8
υ	32	64	128	256
μ_υ	72,6	71,8	70,4	72,6

Acido gallico

$CO_2H : OH : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 5$

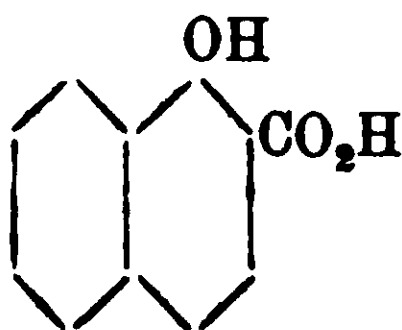
υ	8	16
μ_υ	1,93	2,79

$$\frac{1}{8} C_7H_6O_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2
υ	8	16
μ_υ	2,80	3,31

L' acido pirogallolcarbonico, e l' acido gallico stanno fra loro nello stesso rapporto che passa fra l' acido β-resorcilico e l' acido protocatechico. Anche nell' acido gallico, che contiene tre ossidrili vicini di posizione, manca un ossidrile in posizione orto col carbossile, ciò che invece si riscontra nell'acido pirogallolcarbonico (1). L'aumento di conducibilità che si osserva quindi nell'acido gallioo per aggiunta di acido borico, è assai più piccolo, appartiene a tutto un altro ordine di grandezza, di quello che si osserva coll'acido pirogallolcarbonico.

Acido α-ossinaftoico

OH

CO_2H

Le soluzioni alcooliche di questa sostanza, per aggiunta di acido borico offrono un notevole *aumento* nella conducibilità. Questo comportamento è, in particolar modo interessante, perchè dimostra che la natura differente dei doppi legami, come si trovano nel nucleo della naftalina (2), non altera le conclusioni alle quali io sono pervenuto per i derivati diretti del nucleo benzolico. Ciò è anche in armonia con quanto io ho osservato per l' acido paraossichinolinmonocarbonico in soluzione acquosa (3).

Acido chinico

$$C_6H_7 . (OH)_4 . CO_2H$$

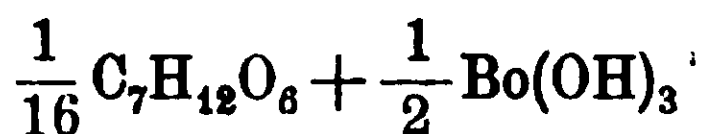
Alcool 18,6 %:

v	8	16	32	64	128
μ_0	6,96	9,88	13,7	19,1	26,1

(1) A questo ossidrile si deve certamente se questo acido è, anohe in soluzione alooolioa, più conduttore dell'acido gallico; come avviene per l'acido β-resorcilico di fronte al protocatechico.

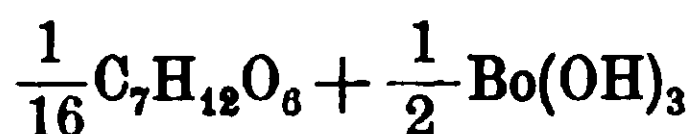
(2) Vedi Bamberger e Ciamioian.

(3) Vedi la mia Memoria citata.

$$\frac{1}{16} C_7H_{12}O_6 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8	16
υ	16	32	64	128	256
μυ	64,2	61,3	56,2	51,0	50,8

Alcool 33 $^0/_0$:

υ	16	32	64
μυ	5,15	7,15	9,90

$$\frac{1}{16} C_7H_{12}O_6 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	1	2	4	8	16
υ	16	32	64	128	256
μυ	44,0	42,0	38,7	34,2	30,9

Lasciando al lettore un esame più minuzioso delle cifre ottenute, credo che si possa da questi risultati concludere che per il mio metodo diagnostico le soluzioni alcooliche si prestano egualmente bene come le soluzioni acquose. In qualche caso poi si otterrà un vantaggio esaminando le soluzioni fatte con entrambi i solventi, come è accaduto per l' acido triclorodichetopentametilenossicarbonico.

Mi sono limitato poi ad estendere le misure ad un numero di acidi relativamente piccolo, avendo qualitativamente constatato che le regole da me stabilite per le soluzioni acquose di un numero maggiore di essi, si possono estendere anche alle soluzioni alcooliche.

Io ho fatto anche alcune misure, studiando l'influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica dei sali sodici di differenti acidi, in soluzione acquosa. Questo studio aveva per iscopo di estendere il mio metodo anche agli acidi che non sono solubili nell'alcool. Non pare però che gli α- ed orto-ossiacidi si comportino allo stato di

sali sodici, sempre in un modo diverso dagli altri acidi organici. Sostituendo perciò l' idrogeno con un metallo (sodio), l' influenza del carbossile sarebbe così in gran parte paralizzata. Questo risultato, che potrebbe acquistare un certo interesse, merita però uno studio più attento, ed è questo quanto io mi propongo di fare prossimamente.

Messina. Laboratorio di Chimica generale. Maggio 1892.

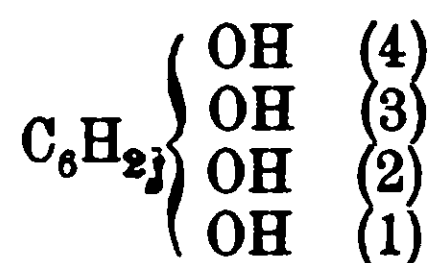
Derivati dell'isapiolo;

nota di PIETRO BARTOLOTTI.

(*Giunta il 9 giugno 1892*).

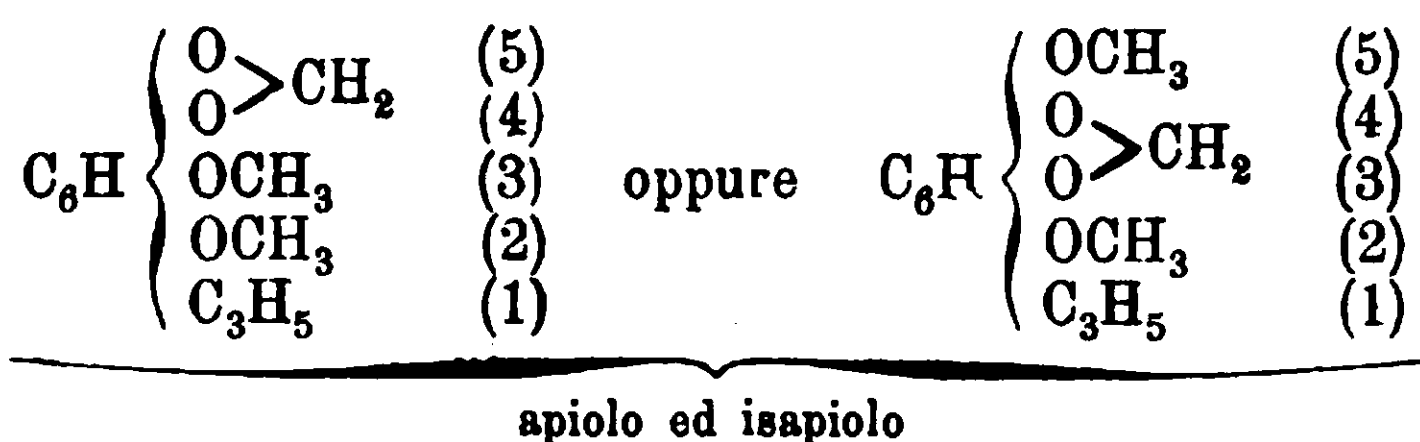
Facendo bollire a b. m. l'apiolo con soluzione alcoolica di potassa caustica, esso si trasforma in un isomero, l'isapiolo, con un rendimento circa del 70 per cento; il 30 per cento dell'apiolo impiegato, si trasforma invece in un olio pesante, rosso-bruno, il quale in parte rimane disciolto nell'alcool, in parte si separa da esso. Ora io ho riconosciuto che quest'olio altro non è che apiolo allo stato liquido, tenente in soluzione una certa quantità d'isapiolo; distilla infatti alla pressione ordinaria fra 294^0 e 303^0 (l'apiolo distilla a 294^0, l' isapiolo a 303-304^0) e, per ulteriori trattamenti con potassa alcoolica, finisce per trasformarsi per intiero in isapiolo.

Ciamician e Silber (1) hanno dimostrato, che l'apiolo e l'isapiolo non differiscono fra di loro che per la struttura del gruppo C_3H_5, il quale, mentre nel primo ha la forma allilica $-CH_2-CH{=}CH_2$, nel secondo invece ha la forma propenilica $-CH = CH-CH_3$, e che come nucleo fondamentale di queste due sostanze deve essere considerato un tetraossibenzolo, che essi hanno chiamato *apionolo*, il quale poi altro non è che il *v-tetraossibenzolo :*

$$C_6H_2\left\{\begin{matrix} OH & (4) \\ OH & (3) \\ OH & (2) \\ OH & (1) \end{matrix}\right.$$

(1) Berl. Ber. XXIII, 2295. — Gazz. chim. XXI, 167.

La costituzione chimica dell'apiolo e dell'isapiolo, come i citati autori hanno dimostrato [1], deve essere rappresentata con una delle seguenti formule:

$$\underbrace{C_6H\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!\!>CH_2 \quad \begin{matrix}(5)\\(4)\end{cases}\end{matrix}}_{}$$

$$C_6H\left\{\begin{array}{ll} O>CH_2 & (5)\,(4) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{array}\right. \quad \text{oppure} \quad C_6H\left\{\begin{array}{ll} OCH_3 & (5) \\ O>CH_2 & (4)\,(3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{array}\right.$$

apiolo ed isapiolo

Quindi, mentre l'apiolo è l'etere dimetilmetilenico d'un *allil-v-tetraossibenzolo*, l'isapiolo è invece lo stesso etere, ma di un *propenil-v-tetraossibenzolo.*

Facendo reagire la potassa caustica in soluzione nell'alcool metilico sull'isapiolo, io ho ottenuto un composto di natura fenica, il quale per azione dell'anidride acetica dà poi un derivato, che corrisponde per la sua composizione al derivato acetilico d'un

Propenildimetilapionolo.

Si prepara questo etere fenico scaldando in tubi chiusi a 140° per 8 ore 5 gr. d'isapiolo, 10 gr. di potassa caustica e 10 cc. di alcool metilico. Dopo il riscaldamento il contenuto dei tubi si presenta sotto forma di una massa solida giallo-rossastra, costituita da grandi cristalli prismatici. All'aprire dei tubi non si manifesta che una leggiera tensione, prodotta da idrogeno. La massa disciolta nell'acqua, dà una soluzione rosso-bruna, la quale si tratta con etere per asportare l'isapiolo inalterato; l'etere distillato lascia sempre un tenue residuo. Il liquido acidificato poi con acido solforico, dà un forte intorbidamento, che scompare per aggiunta di etere. Si tratta ripetutamente con questo solvente, che, dopo completa essicazione sul cloruro di calcio, viene distillato a b. m.. Rimane un residuo oleoso, rosso-bruno, di odore fenico, che si mette in un piccolo apparecchio per distillarlo a pressione ridotta. La distillazione deve essere eseguita con precauzione; il fenolo è

[1] Berl. Ber. XXIII, 2293. — Gazz. chim. XXI, 165.

necessario tenerlo nel vuoto a b. m. per lungo tempo, così distilla un poco di liquido incoloro, di forte reazione acida, e che ha l'odore caratteristico dell' acido formico; dà infatti con nitrato di argento un precipitato bianco, che col riscaldamento annerisce. Si riempie poi il palloncino con lana di vetro per impedire i sussulti, che altrimenti proietterebbero il liquido nell'apparecchio collettore, e si riscalda da ultimo a bagno di lega. In queste condizioni, e alla pressione circa di 50 mm., il fenolo distilla molto bene e quasi per intiero a 232-233°. Il distillato è un liquido colorato leggiermente in giallo, denso, oleoso, che raffreddato anche con ghiaccio e sale non solidifica; lasciato a sè però, dopo lunghissimo tempo, incominciano a formarsi nell' interno del liquido dei cristalli, che a mano a mano aumentano fino a trasformare il liquido stesso in una massa cristallina. Questo derivato dell' isapiolo è solubile nella potassa caustica e riprecipita con acido solforico; in soluzione acquoso-alcoolica con cloruro ferrico dà una intensa colorazione verde oliva. Il rendimento è buono; da 20 gr. d'isapiolo si ottengono 18 gr. di fenolo.

Supponendo che la potassa caustica abbia agito sul gruppo biossimetilenico, in modo da trasformarlo in due idrossili, la costituzione di questo fenolo potrebbe essere espressa da una delle seguenti formule:

$$C_6H \begin{cases} OH & (5) \\ OH & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_6H \begin{cases} OCH_3 & (5) \\ OH & (4) \\ OH & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases}$$

Però in seguito alle recenti esperienze di Ciamician e Silber [1] sul comportamento del gruppo biossimetilenico dell' isosafrolo rispetto alla potassa alcoolica, è possibile che al fenolo in questione spetti una costituzione diversa.

Comunque sia, il prodotto ottenuto per saponificazione parziale dell'isapiolo, dà un diacetato, che con ogni probabilità sarà il

Propenildimetildiacetilapionolo.

Per preparare questo corpo ho fatto reagire in apparecchio a

[1] Berl. Ber. XXV, 1471.

ricadere 27 gr. di fenolo, 90 gr. di anidride acetica e 15 gr. di acetato sodico anidro. Dopo otto ore di ebollizione a bagno di olio la reazione è compiuta. Si distilla l'eccesso di anidride acetica nel vuoto a b. m., e il residuo si tratta con acqua e carbonato sodico. Si ha così una massa pastosa, che si libera per mezzo dell' etere dalla parte oleosa; il residuo è costituito dal derivato acetilico, sotto forma di massa solida e bianca, che a freddo a pressochè insolubile nell'etere. Da 27 gr. di fenolo greggio si ottengono 19 gr. di acetato. Il composto fu cristallizzato parecchie volte dall'alcool e da ultimo dal benzolo. Si ottengono in tal modo dei cristalli incolori, fusibili a 125-126°.

L' analisi dette numeri corrispondenti a quelli richiesti per un derivato *diacetilico* della formula

$$C_{15}H_{18}O_6 \; .$$

Gr. 0,1889 di sostanza dettero gr. 0,4236 di CO_2 e gr. 0,1047 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{18}O_6$
C	61,16	61,22
H	6,04	6,12

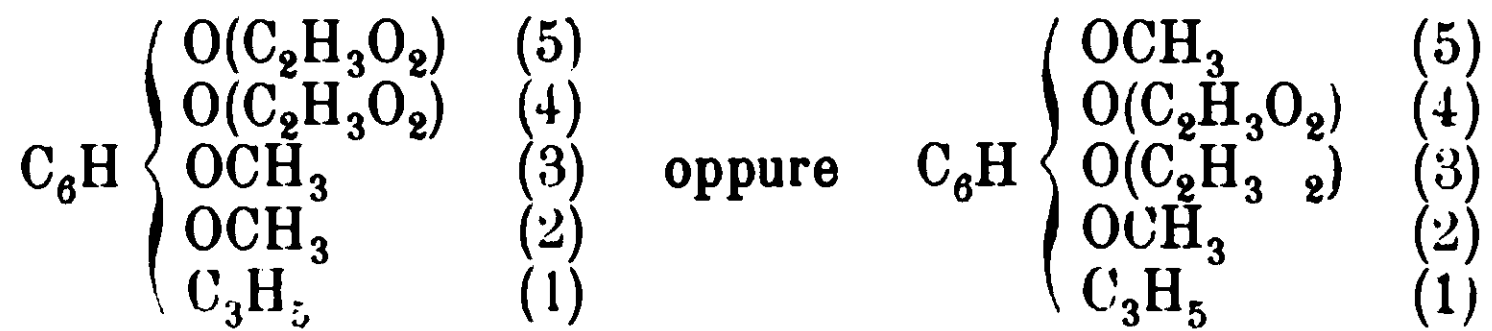
Il numero degli acetili fu valutato con metodo indiretto, determinando cioè, coll'apparecchio di Zeisel, il numero degli ossimetili esistenti nella molecola.

Gr. 0,2872 di sostanza dettero gr. 0,4584 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{12}O_4(OCH_3)_2$
OCH_3	21,05	21,08

Nel derivato acetilico sono adunque contenuti *due ossimetili,* e però esso conterrà anche *due acetili.* Quindi la sua formula di struttura sarà probabilmente una delle seguenti:

$$C_6H \begin{cases} O(C_2H_3O_2) & (5) \\ O(C_2H_3O_2) & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_6H \begin{cases} OCH_3 & (5) \\ O(C_2H_3O_2) & (4) \\ O(C_2H_3O_2) & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases}$$

Questo derivato acetilico difficilmente viene saponificato dagli alcali in soluzione acquosa, facilmente invece dagli alcali in soluzione alcoolica.

Tanto dal fenolo come dal suo derivato acetilico, ho tentato di avere qualche prodotto di ossidazione, ma non ho ottenuto buoni risultati. Ossidando direttamente il fenolo in soluzione alcalina con permanganato potassico si ottiene realmente un acido, che cristallizza dall' etere; esso dovrebbe essere l' *acido dimetilapionolcarbonico*, ma il rendimento è troppo scarso. Ho tentato di ossidare l'acetato con permanganato in soluzione acida, ma in queste condizioni il derivato acetilico non si altera punto. Difatti, sciogliendo i residui manganici nell' acido solforoso, ho potuto ottenere di nuovo inalterato quasi tutto il derivato acetilioo impiegato. Ho tentato di ossidarlo anche in soluzione alcalina; in questo caso il composto avrebbe dovuto saponificarsi, e nella ossidazione dare l'acido, che si sarebbe dovuto ottenere dal fenolo libero; così infatti avviene, ma anche in questo caso il rendimento è tale, da non invitare per certo ad uno studio ulteriore.

L' acido corrispondente all' etere fenico l'ho ottenuto invece direttamente dall' acido apiolico per mezzo della fusione colla potassa.

Acido dimetilapionolcarbonico.

Per avere un buon rendimento in acido apiolico nell'ossidazione dell'isapiolo con permanganato potassico, ho eseguito le operazioni su 4 gr. d'isapiolo per volta aggiunti a 800 cc. di acqua bollente, resa alcalina con poca potassa caustica, nella quale poi per mezzo di un sifone feci cadere 16 gr. di permanganato potassico, sciolti in 1600 cc. di acqua bollente. In una quantità così rilevante di acqua l'ossidazione va in modo un poco diverso che con soluzioni più concentrate, in quanto che non si forma affatto aldeide apiolica, si ha poco acido chetonico, e si ottiene invece dell' acido apiolico molto bello non solo, ma altresì con un rendimento che raggiunge sempre almeno il 50 per cento dell' isapiolo impiegato.

L' acido apiolico, tal quale si ottiene dall' ossidazione eseguita nel modo precedentemente accennato, fu a 5 gr. per volta fuso con 25 gr. di potassa caustica e un poco di acqua. Questa fusione

è un'operazione alquanto delicata, e bisogna eseguirla cautamente, se si vogliono ottenere buoni risultati. In un crogiuolo di argento si mette la potassa, l' acido apiolico e un poco di acqua, poi si scalda con piccola fiamma; dopo fusione, la massa diventa omogenea, quindi a poco a poco comincia ad ingiallire. A un certo punto si ha uno sviluppo gassoso, e si svolgono dei vapori, che hanno l' odore caratteristico dell' apione; la massa poi imbrunisce, e diviene da ultimo quasi nera. È necessario durante la fusione, di quando in quando interrompere l'operazione, prendere un poco della sostanza, e, dopo averla disciolta nell' acqua, acidificare il soluto con acido solforico; da principio si ha un precipitato di acido apiolico, ma poi arriva un punto, nel quale per aggiunta di acido solforico il liquido rimane limpido; a questo punto s' interrompe l'operazione. Si lascia raffreddare la massa poi si riprende con acqua. Si ha così un liquido rosso-bruno, che, acidificato con acido solforico, sviluppa una notevole quantità di anidride carbonica. Il liquido acido deve essere ripetutamente estratto con etere; l'etere distillato, lascia un residuo liquido, rosso-bruno, denso, che col tempo si solidifica in una massa giallastra. Per purificare il nuovo acido dalle sostanze estranee, che lo rendono impuro, si discioglie nell'etere acetico, e si fa lungamente bollire a ricadere con carbone animale. Filtrando, e concentrando l'etere acetico, si ottiene l'acido sotto forma di piccoli cristalli incolori, splendenti, che dopo alcune cristallizzazioni dall'etere acetico, fondono costantemente a 147-148^0. Esso è solubile nell' acqua, nell' alcool, nell'etere, nel benzolo, nell'etere acetico; gli eteri di petrolio lo precipitano dalla sua soluzione nel benzolo e nell' etere acetico in forma di gocce oleose, che si rapprendono poi in massa cristallina incolora. Le sue soluzioni arrossano fortemente il tornasole.

L'analisi fornì risultati che conducono alla formula:

$$C_9H_{10}O_6 .$$

Gr. 0,1917 di sostanza dettero gr. 0,3541 di CO_2 e gr. 0,0826 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{10}O_6$
C	50,38	50,46
H	4,78	4,67

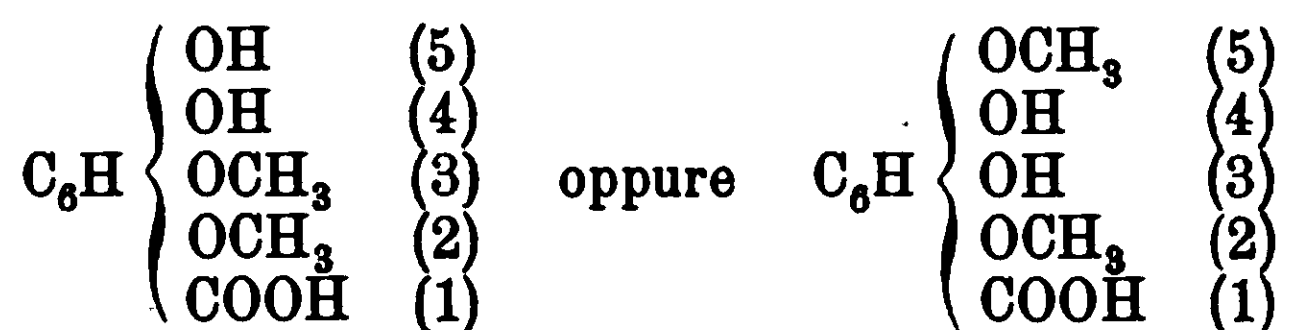
Questo acido contiene ancora inalterati i due ossimetili dell'acido apiolico, come lo prova la seguente determinazione di ossimetili, eseguita col metodo di Zeisel.

Gr. 0,1595 di sostanza dettero gr. 0,3478 di AgI.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_7H_4O_4(OCH_3)_2$
OCH_3	28,73	28,97

Ora questo acido ha degli idrossili liberi, perchè con cloruro ferrico dà una splendida colorazione azzurra, che con carbonato sodico passa al rosso. I due ossimetili essendo rimasti inalterati, la formula di struttura del nuovo corpo sarà naturalmente una delle seguenti:

$$C_6H \begin{cases} OH & (5) \\ OH & (4) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ COOH & (1) \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_6H \begin{cases} OCH_3 & (5) \\ OH & (4) \\ OH & (3) \\ OCH_3 & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$$

Esso adunque è un acido *dimetiltetraossibenzoico*, ossia l' acido *dimetilapionolcarbonico.*

Fra le reazioni di questo acido ve ne sono alcune colorate e molto belle. La sua soluzione acquosa ha il seguente comportamento con alcuni reattivi:

acqua di calce, colorazione violetta; dopo qualche ora si separa un precipitato violetto;

acqua di barite, splendida colorazione azzurra, dopo qualche ora si separa un precipitato verde;

cianuro potassico, colorazione rossa.

cloruro ferrico, colorazione azzurra, che per aggiunta di soluzione diluita di carbonato sodico passa al rosso;

nitrato di argento, il liquido rimane limpido; per aggiunta di ammoniaca si ha immediatamente un precipitato nero di argento metallico;

cloruro mercurico, nessun precipitato; per aggiunta di ammoniaca precipitato nero;

acetato di piombo, precipitato bianco lattiginoso.

Con *idrato sodico*, *potassico* e *ammonico* il liquido annerisce all'aria.

La soluzione acquosa del sale ammonico non dà precipitato nè con *cloruro di bario* e *di calcio*, nè con *nitrato di rame.*

Questi nuovi derivati dell'isapiolo dimostrano anch'essi come il gruppo biossimetilenico non goda grande stabilità. Che la potassa alcoolica attaccasse il biossimetilene era già noto, in quanto che Ciamician e Silber [1] dall'acido apiolico, scaldondolo con potassa alcoolica in tubi chiusi a 130°, hanno ottenuto un etere fenico corrispondente all'apione, ossia il dimetilapionolo, ed era presumibile che il gruppo biossimetilenico dell'isapiolo, che dopo tutto era quello medesimo dell'apione, si comportasse in modo analogo. In quanto agli ossimetili si deve ammettere, per la costituzione del derivato acetilico del fenolo, che in gran parte rimangono inalterati, sebbene non si possa escludere il caso di qualche reazione secondaria, nella quale appunto gli ossimetili potrebbero essere attaccati. Ma riguardo al biossimetilene e agli ossimetili di fronte alla potassa fondente era noto precisamente l'opposto di quel che io ho ottenuto; sembrava cioè che il biossimetilene fosse stabile, e resistesse all'azione della potassa fondente, e che gli ossimetili fossero invece facilmente attaccati, perchè si era osservato che l'acido piperonilico, fuso colla potassa caustica, non si alterava, mentre, ad esempio, l'anetolo, nelle stesse condizioni si trasformava in anolo, e l'acido veratrico [2] in protocatecico. Ora che gli ossimetili vengano attaccati, e dall'anetolo e dall'acido veratrico si ottengano l'anolo e l'acido protocatecico non v'è dubbio alcuno, mentre non è vero affatto che l'acido piperonilico rimanga inalterato. Nelle loro ricerche sulla *protocotoina*, che non è altro che la *piperonoildimetilfloroglucina*, Ciamician e Silber avevano osservato che nella fusione colla potassa essa dava acido protocatecico; ripetendo, in quest'anno, la fusione dell'acido piperonilico colla potassa, hanno infatti ottenuto acido protocatecico [3]. Nel caso mio adunque era da prevedersi che tanto il biossimetilene

(1) Berl. Ber. XXII, 2482, — Gazz. chim. XIX, 113.
(2) G. Körner. Gazz. chim. [illegible], 144.
(3) Berl. Ber. XXV, 1127. Gazz. chim. [illegible], I, 461.

che gli ossimetili sarebbero stati attaccati, ed avrei dovuto ottenere un acido tetraossibenzoico. Ora così non avviene; il biossimetilene è sostituito da due idrossili, e gli ossimetili invece rimangono inalterati; da ciò si può trarre la conclusione: che anche rispetto alla potassa fondente è più stabile il gruppo ossimetilico dell'ossimetilenico. Che avvenga poi una reazione secondaria nella preparazione di questo acido non v' ha dubbio alcuno, in quanto che mentre la potassa caustica agisce nel modo superiormente accennato, contemporaneamente scinde una parte di acido apiolico in anidride carbonica ed apione. Donde la necessità di condurre la reazione con grande cautela, perchè un repentino e soverchio riscaldamento non faccia predominare la reazione secondaria, e generi anche sostanze coloranti, che difficilmente poi si potrebbero separare dall'acido. Una volta formato l'acido dimetilapionolcarbonico è necessario interrompere subito l'operazione; con un maggiore riscaldamento forse si potrebbero staccare anche i due ossimetili, e passare ad un acido tetraossibenzoico; ma se il riscaldamento si tiene nei limiti accennati, solo il gruppo biossimetilenico viene attaccato, e l'acido dimetiltetraossibenzoico, che ne risulta, si ha sempre con un buon rendimento.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Maggio 1892.

Ricerche sulla sparteina;

nota di A. PERATONER.

(*Giunta il 4 giugno 1892*).

Pochi giorni addietro mi giunse il fascicolo 9 dei Rendiconti della società chimica tedesca contenente un lavoro di J. Tafel [1] sulla ossidazione delle basi piperidiche e loro trasformazione in piridiche; l'autore descrive la formazione rispettiva di piridina, conidrina e chinolina dalla piperidina, coniina e tetraidrochinolina per l'azione ossidante dell'acetato di argento o di mercurio e si

(1) Berichte 25, 1619.

riserva infine lo studio analogo di tutti i derivati idrogenati della piridina. Ora fin dall'anno scorso io avevo intrapreso delle ricercho sulla sparteina, alcaloide che indubbiamente contiene un gruppo piridico (1), ma che probabilmente deve considerarsi come dorivato parzialmente idrogenato della piridina (2); avendo i metodi di ossidazione, applicati sin'oggi alla sparteina, prodotto profonda scissione nella molecola, tentai l'ossidazione della sparteina con mezzi più blandi, fra i quali anche quello dell'azione dei composti di argento. Mi preme quindi di rendere pubbliche queste esperienze per quanto siena incomplete.

Avevo creduto di potere istituire tali ricerche poichè dopo le pubblicazioni di Ahrens nel 1888 nessun suo lavoro era più comparso su questo argomento. La memoria sull'ossisparteina (3) pubblicata posteriormente alle mie ricerche mostra invece che il prelodato autore tuttora si occupa dell'alcaloide in parola. Io quindi, non volendo invadere il campo altrui, non insisterò nello studio della sparteina.

La sparteina usata in queste esperienze fu, al solito, preparata per distillazione nel vuoto del solfato (4) con eccesso di idrato potassico polverizzato. Distillava perfettamente incolora a 185-190° alla pressione di 18 mm. (Bernheimer : 189° a 40 mm.).

Fra i *sali di argento* il *solfato* è quello che reagisce più difficilmente colla sparteina. Solo verso 190-200° si formò argento metallico, ma la sostanza rimase fortemente resinificata. Il *nitrato* si ridusse già verso 180° ma non diede neppure buoni risultati.

L'*ossido d'argento* reagì energicamente verso 180° senza che si formassero quantità rilevanti di resina. Però l'azione dell'ossido argentico poteva manifestarsi in due modi differenti a seconda che l'ossigeno ossidava della base il solo idrogeno c che vi reagiva più profondamente entrando nella molecola. Risultava da ciò il compito di rintracciare fra i prodotti di ossidazione non solo dei derivati della piridina ma di andare in cerca altresì di composti ossigenati possibilmente formatisi.

(1) Bernheimer, Gazz. **13**, 451. Ahrens. Berichte **20**, 2218 e **21**, 828.

(2) Ahrens loc. cit., vedi anche Bamberger, Annalen **125**, 175; **235**, 371 sa.

(3) Berichte XXIV. 1095.

(4) Fornito da E. Merck.

Riscaldai dapprima gr. 2 di sparteina (1 molecola) con cc. 30 di acqua e gr. 10 di ossido argentico (5 molec.) in tubo chiuso per 4-6 ore a 170-180^0. In seguito trovai più opportuno di acidificare leggermente l'acqua adoperata con acido nitrico o solforico o meglio con acido acetico (1 cc. di acido glaciale per 30 cc di acqua). In totale furono impiegati gr. 24 di sparteina divisa in 12 tubi.

I tubi all' apertura mostrarono forte pressione dovuta ad anidride carbonica che fu riconosciuta mediante l' assorbimento con idrato potassico. Per tutto il liquido bruno si era deposto l'argento allo stato polverulento e nel liquido stesso non se ne potè riscontrare traccia. Dopo avere filtrato e lavato il residuo in modo da avere complessivamente circa 300 cc. di liquido, aggiunsi un eccesso di idrato potassico in pezzi (circa 200 gr.) e distillai a bagno d'olio. Assieme al liquido acquoso avente odore piridico passarono in ultimo gocce oleose di sparteina inalterata.

Nel residuo della distillazione cercai invano acidi organici che avrebbero dovuto isolarsi allo stato di sali piombici. Rimase solamente una resina bruna che invogliava poco all' ulteriore ricerca.

Per separare le basi facilmente volatili dalla sparteina operai in diversi modi. Anzitutto acidificai una parte del liquido acquoso (circa 150 cc.) con acido solforico tanto da dare appena reazione alla carta di tornasole, e distillai di nuovo in bagno ad olio portando a secco. Con ciò il solfato di sparteina stabile rimane in gran parte come residuo, nel mentre i sali delle basi piridiche molto meno stabili eliminano, come è noto, l' alcaloide, quando non vi sia forte eccesso di acido. Questo nuovo distillato venne soprasaturato con acido cloridrico, svaporato a secco, ripreso con acqua ed indi aggiunto di cloruro platinico.

Il rimanente del primo distillato acquoso invece fu direttamente trasformato in cloroplatinato.

Dalle due soluzioni platiniche perfettamente limpide si ricavarono per svaporamento i sali successivamente andavano depositandosi. I cloroplatinati così ottenuti nelle due varie operazioni erano perfettamente identici.

Il liquido platinico prima venne portato a metà volume ad una temperatura di circa 70^0. Per raffreddamento cristallizzò un cloroplatinato giallo-cedrino che fu ricristallizzato dall'acido cloridrico.

L' analisi ed il confronto col cloroplatinato di sparteina mostrò che questo sale proveniva appunto dalla sparteina rimasta inalterata durante l' ossidazione ed eliminatasi in parte dal solfato. Osservo a questo proposito che il cloroplatinato di sparteina è alquanto solubile nell' acqua fredda [1], ma si precipita completamente per aggiunta di alcool.

Gr. 0,1217 del cloroplatiuato seccato all' aria diedero gr. 0,0357 di platino.

Cioè per 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{15}H_{26}N_2 . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$
Pt	29,34	29,56

La soluzione da cui erasi deposto il cloroplatinato di sparteina fu liberata dal resto di questo sale disciolto per aggiunta di un po' di alcool, il liquido rimanente cautamente concentrato a 70°, e aggiunto di un eccesso di alcool. Si precipitò subito un prodotto cristallino colore giallo-rossastro. Questo, raccolto, lavato con alcool e disseccato nel vuoto fondeva fra 170° e 230°, ma cristallizzato frazionatamente dall' acqua bollente fornì due porzioni, delle quali la più solubile fondeva a 238-240° e costituiva la massima parte, la meno solubile invece era assai poca e fondeva indecisamente tra 170-180°.

Il cloroplatinato fusibile a 238-240° è di piridina come risulta dall' analisi, dal paragone col cloroplatinato di piridina preparato allo scopo [2] e dalla trasformazione in composto di addizione col cloruro mercurico.

All'analisi esso diede infatti :

I. gr. 0,1110 di cloroplatinato disseccato nel vuoto diedero gr. 0,0391 di platino.

(1) Secondo Steohouse e Milis, loc. cit. il cloroplatinato è quasi insolubile in acqua fredda ed in aloool.

(2) Il cloroplatinato di piridina fonde secondo Ladenburg a 240-242°. I due prodotti da me ottonati fondevano dopo varie cristallizzazioni costantemente a 238-240°.

II. 0,1393 di sostanza fornirono gr. 0,0490 di Pt.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_5H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	35,27	35,17	34,60

L'eccesso costante di platino devesi forse attribuire alla presenza di piccole quantità di prodotti di decomposizione del cloroplatinato di piridina, i quali si formano, secondo Anderson [1], sempre quando si riscaldi questo sale per un tempo più lungo coll' acqua , come quì durante i frazionamenti del cloroplatinato è stato precisamente il caso.

Il resto del cloroplatinato venne trasformato in cloridrato, eliminando il platino con idrogeno solforato, e la soluzione del cloridrato aggiunto di cloruro mercurico. Il precipitato, cristallizzato una volta dall'acqua bollente, fondeva a 177° decomponendosi [2].

Tutti questi caratteri dimostrano chiaramente che la base ricavata è piridina.

Quanto al cloroplatinato fusibile tra 170° e 180° nulla potrei precisare non avendolo avuto che in quantità esigua e non allo stato di sufficiente purezza per l' analisi. Tenendo però conto oltre che del punto di fusione anche dell' analisi eseguita sul miscuglio dei cloroplatinati fusibile a 170-230°, analisi in cui ebbi numeri intermedii fra quelli richiesti dai rispettivi sali di piridina e picolina, sarei indotto a credere che il cloroplatinato fus. a 170-180° provenga forse dall'α-picolina.

Queste esperienze provano che nella reazione fra sparteina (1 molecola) ed ossido d'argento (5 molecole) l' ossidazione non si è limitata agli atomi di idrogeno, ma che l' ossigeno ha agito più profondamente scindendo la molecola. Se poi la piridina ottenuta provenga direttamente dalla sparteina o se non debba piuttosto

(1) Annalen 96, 200.

(2) Ladenburg, Annalen 247, 5; Monari, Rev. chim. med. farm. 3, 190. Jahresbericht 1884, 629.

considerarsi come prodotto di scissione di un composto ossigenato ad es. di un acido piridincarbonico formatosi per ossidazione, non si può per il momento decidere, benchè la produzione di grande quantità di acido carbonico sarebbe favorevole a quest'ultima interpretazione.

Palermo. Istituto chimico dell'Università. 4 Giugno 1892.

LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XXII. VOL. XXII. — 1892.

PARTE II.

PALERMO

TIPOGRAFIA « LO STATUTO »

1892

INDICE DEL VOLUME XXII.

PARTE SECONDA.

FASCICOLO VII.

(pubblicato il 7 agosto 1892)

FASCICOLO VIII.

(pubblicato il 7 settembre 1892)

FASCICOLO IX.

(pubblicato il 7 ottobre 1892)

FASCICOLO X.

(pubblicato il 7 novembre 1892)

FASCICOLO XI.

(pubblicato il 7 dicembre 1892)

FASCICOLO XII.

(pubblicato il 31 dicembre 1892)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulle costanti di affinità di alcuni acidi della serie del pirrolo e dell'indolo;

memoria di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 9 giugno 1892*).

Sopra la proprietà che hanno alcune sostanze organiche di condurre la corrente elettrica, vennero già da lungo tempo fatte osservazioni ed esperienze; anzi i primi studi a questo riguardo risalgono, si può dire, ai principii di questo secolo. Le esperienze più esatte sono invece di data molto più recente e si devono principalmente a F. Kohlrausch, che ha altresì il merito di avere immaginato metodi molto precisi e comodi per determinare la conducibilità elettrica delle soluzioni. Egli ha studiato inoltre l'influenza della temperatura sulla conducibilità ed ha dimostrato la necessità di riferirla a soluzioni contenenti lo stesso numero di equivalenti elettrolitici, per avere misure fra loro comparabili. Soltanto in questo modo si ottengono valori, che possono essere utilizzati per stabilire relazioni stechiometriche.

Le ricerche più estese sulla conducibilità elettrica delle sostanze organiche in soluzione acquosa, e specialmente degli acidi, si devono ad Ostwald, il quale ha altresì semplificato gli ingegnosi apparati che servirono a Kohlrausch. Partendo dalla teoria della dissociazione elettrolitica di Arrhenius, Ostwald [1] ha potuto sta-

[1] Zeit. f. phys. Chemie 2, 36 e 270.

bilire una equazione la quale permette, per ogni acido monobasico, (la legge vale anche per alcuni acidi bicarbossilici) di ricavare il valore di una costante, che è indipendente dalla concentrazione della soluzione e che facilmente si calcola dalle conducibilità elettriche molecolari determinate a concentrazioni diverse. Ostwald non ha fatto che applicare alle soluzioni degli elettroliti le leggi che riassumono i fenomeni di dissociazione delle sostanze gassose. Considerando infatti un elettrolita binario, parzialmente scisso nei suoi joni, e chiamando con u il numero nelle molecole non dissociate, con w quello delle molecole dissociate contenute nell'unità di volume, la condizione di equilibrio è espressa dall'equazione:

$$Cu = C^1 w^2.$$

Ma il numero delle molecole dissociate è proporzionale alla conducibilità elettrica molecolare μ, talchè $\frac{\mu}{\mu\infty}$ rappresenta il grado di dissociazione se $\mu\infty$ indica la conducibilità della sostanza completamente scissa nei suoi joni. La differenza $1 - \frac{\mu}{\mu\infty}$ rappresenta quindi la frazione delle molecole non dissociate. La massa attiva delle due parti è data dalla quantità assoluta divisa per il volume, dimodochè si può porre $u = \frac{1}{v}\left(1 - \frac{\mu}{\mu\infty}\right)$ e $w = \frac{1}{v}\frac{\mu}{\mu\infty}$.
Sostituendo nell'equazione precedente si ottiene:

$$\frac{C}{v}\left(1 - \frac{\mu}{\mu\infty}\right) = \frac{C^1}{v^2}\left(\frac{\mu}{\mu\infty}\right)^2,$$

e ponendo $\frac{C}{C^1} = k, \frac{\mu}{\mu\infty} = m$, si riduce alla forma più semplice:

$$\frac{m^2}{(1-m)v} = \mathrm{k} ,$$

la quale appunto è l'equazione di Ostwald.

Essa venne applicata da Ostwald (1) stesso e da van't Hoff e Reicher (2) ad un grande numero di acidi organici, ed è sempre

(1) Zeit. f. phys. Chemie 3, 170 e seg.
(2) ibd. 2, 777.

stata trovata in perfetta armonia coi risultati dell'esperienza. Dai numeri ottenuti Ostwald ha tratto numerose ed interessanti conclusioni riguardo all'influenza della composizione, costituzione e configurazione delle sostanze sui valori di k, i quali rappresentano una proprietà emiuentemente costitutiva dei corpi elettroliti.

Lo studio della conducibilità elettrica di alcune soluzioni saline degli acidi organici, è inoltre suscettibile di un'altra importante applicazione (1). Quando si considerino le variazioni della conducibilità di queste soluzioni per differenti concentrazioni, e più precisamente gli aumenti che si notano comparando soluzioni contenenti la grammimolecola del sale sciolto in 32 litri ed in 1024 litri di acqua, si trova che questo aumento è una funzione della basicità degli acidi e si può rappresentare con l'espressione:

$$\Delta = Cn$$

dove Δ è l'aumento della conducibilità, $C = 10$ ed n rappresenta la basicità dell'acido. Talchè la determinazione della conducibilità di alcuni sali presenta un mezzo molto semplice e sicuro per determinare la basicità dei rispettivi acidi.

Come continuazione delle ricerche di Ostwald, si possono considerare le esperienze di Bethmann (2), Bader (3), Walden (4) ed altri.

Recentemente poi Magnanini (5) ha applicata la determinazione della conducibilità elettrica alla ricerca dei gruppi ossidrilici che possono essere contenuti nelle sostanze organiche.

Si vede quindi, come queste misure offrano alla chimica organica un metodo nuovo ed utilissimo per la ricerca della costituzione dei corpi.

Mi è sembrato perciò interessante, approfittando dei mezzi e del materiale che offre questo laboratorio, di applicare il metodo elettrico allo studio degli acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici, allo scopo principalmente di vedere quali relazioni esistono fra questi

(1) Zeit. f. phys. Chemie **1**, 74 e seg.
(2) ibid. **5**, 385.
(3) ibid. **6**, 289.
(4) ibid. **8**, 433.
(5) Gazz. chim. **21**, II, pag. 215.

composti ed i derivati delle altre serie, ed in qual modo ed in qual misura i diversi radicali sostituenti influiscano sulle costanti elettriche di questa classe di composti.

Le misure vennero eseguite mediante il ponte di Wheatstone, seguendo le indicazioni date da Ostwald ([1]), mantenendo gli elettroliti costantemente alla temperatura di 25^0, mediante il termostato descritto da questo stesso autore. La capacità dei vasi di resistenza venne determinata mediante una soluzione $^1/_{50}$ normale di cloruro di potassio. Il reostato che mi servì per misurare le resistenze, costruito da Elliot, venne gentilmente messo a mia disposizione dall'illustre Prof. Augusto Righi, al quale prendo quì occasione di esprimere i miei più sentiti ringraziamenti.

Nelle misure di conducibilità la purezza dell' acqua impiegata per fare le soluzioni ha naturalmente la più grande influenza sui risultati delle determinazioni, massime quando si tratti di elettroliti deboli. Io ho purificato l' acqua distillata del laboratorio sottoponendola ad una nuova distillazione sopra un miscuglio di calce e cloruro mercurico; buoni risultati ebbi pure distillandola con un poco di bisolfato potassico. In ogni caso la sua conducibilità specifica, ricavata mediante la formola

$$\lambda = K \frac{a}{Rb}$$

era compresa fra $\lambda = 0{,}002$ e $\lambda = 0{,}003$, e questo valore venne sempre trascurato.

La concentrazione delle soluzioni venne determinata mediante una soluzione titolata di acqua di barite, servendomi della fenolftaleina come indicatore. In molti casi è necessario di non tardare a fare la titolazione, altrimenti le soluzioni di alcuni di questi acidi si colorano in modo che riesce assai difficile cogliere il punto in cui scompare la tinta dell'indicatore.

Per maggior brevità nella presente memoria indico con v il volume espresso in litri della soluzione, in cui sta sciolta 1 grammimolecola; con μ_v la conducibilità molecolare al volume v calcolata mediante la formola $\mu_v = K \frac{va}{Rb}$, dove K rappresenta la ca-

([1]) Zeit. f. phys. Chemie 2, 561.

pacità del vaso di misura; con μ_∞ la conducibilità molecolare della sostanza a volume infinito; con $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ il grado di dissociazione al volume v e con k la costante di dissociazione $\frac{m^2}{(1-m)v}$ ed infine pongo sempre, come è consuetudine $K = 100\,k$.

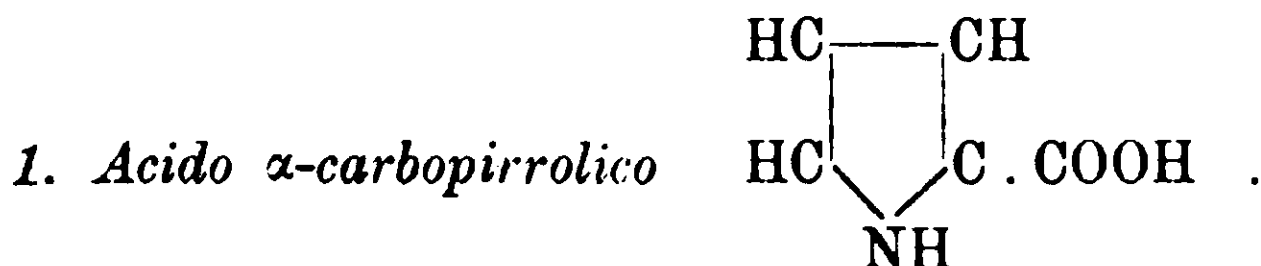
La maggior parte dei prodotti necessari a questa ricerca ho dovuto prepararli espressamente, giacchè quasi tutti gli acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici sono facilmente alterabili talchè pochissime volte ho potuto utilizzare i preparati esistenti nella collezione del laboratorio. Sempre poi ho posto la massima cura nella purificazione delle sostanze e molte volte a questo fine ho dovuto ricorrere a nuovi espedienti per avere un materiale della maggior purezza possibile. Gli acidi pirrolcarbonici ottenuti per sintesi sono stati analizzati dagli autori stessi senza un' ulteriore purificazione. Questo modo di procedere non poteva naturalmente servire al mio scopo, giacchè sarebbero bastate traccie minime di acidi estranei, massime se minerali, o di sostanze saline, che i prodotti avessero potuto trattenere, per alterare profondamente i risultati delle misure.

I.

Acidi pirrolcarbonici.

Ho incominciato dall' esame degli acidi pirrolcarbonici, come i composti più semplici del gruppo; a questi farò poi seguire quelli indolcarbonici.

1. Acido α-carbopirrolico

```
HC——CH
 |    |
HC\  /C . COOH .
   NH
```

Quest'acido che ho trovato nella collezione del laboratorio, proveniva dalla fabbrica Kall e C. a Biebrich sul Reno. L'ho purificato per successive cristallizzazioni dal benzolo e dall' acetone. Fondeva a 192°, in armonia a quanto trovarono Ciamician e Weidel [1].

[1] Monatshefte I, 285.

$$\mu\infty = 359$$

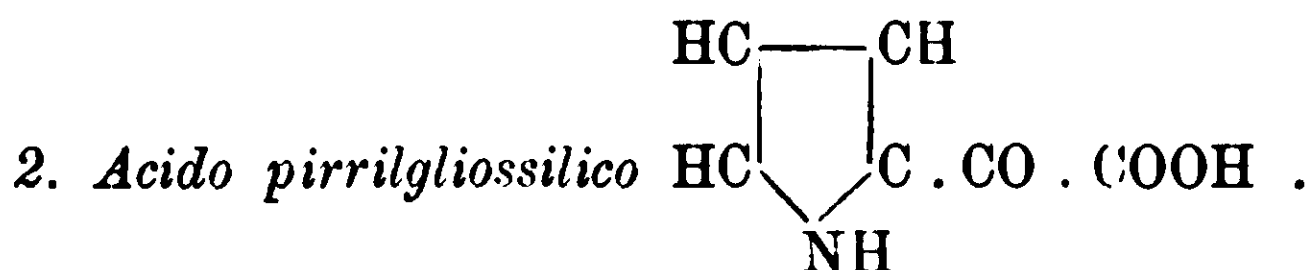
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
40	14,15	3,94	0,00404
80	19,90	5,54	0,00406
160	27,75	7,73	0,00403
320	38,46	10,71	0,00401
640	53,02	14,76	0,00400
1280	72,75	20,27	0,00402

$$K = 0{,}00403 \quad .$$

L'acido α-earbopirrolico corrisponde agli acidi monocarbonici del furano, del tiofene e del benzolo ed è quindi interessante comparare fra loro le costanti elettriche di questi corpi. L' acido α-carbopirrolico è, come si vede dal seguente specchietto, il più debole di tutti.

Acido	piromucico	0,0707	(Ostwald)
„	α-tiofenico	0,0329	(Barder)
„	benzoico	0,0060	(Ostwald)
„	α-carbopirrolico	0,00403	(Angeli)

Questo fatto è dovuto probabilmente alla natura dell' immino, che si trova in prossimità dell' atomo di carbonio a cui è legato il carbossile. La vicinanza invece dell'ossigeno, come avviene nell' acido piromucico, rafforza notevolmente il gruppo carbossilico, talchè quest'acido è, fra tutti, il più energico. L'acido carbopirrolico è invece più forte dell'acido picolinico ($K = 0{,}0003$, Ostwald) della serie piridica, e dell'acido ortoamidobenzoico ($K = 0{,}001$?), probabilmente perchè la piridina e l' anilina possiedono spiccate proprietà basiche, che mancano al pirrolo. A questo riguardo l'acido α-earbopirrolico si avvicina di più all'acido fenilamidoacetico, $C_6H_5 \,.\, HN \,.\, CH_2 \,.\, COOH$ ($R = 0{,}00390$), in cui il carattere basico del gruppo amminico è neutralizzato dalla presenza del radicale negativo fenile.

```
                               HC——CH
                               |    |
2. Acido pirrilgliossilico     HC\  /C . CO . COOH .
                                  NH
```

Quest' acido venne studiato allo scopo di ricercare l' influenza

esercitata dal carbonile sulla conducibilità degli acidi pirrolcarbonici. L'ho ottenuto seguendo le indicazioni di Ciamician e Dennstedt (1) per ossidazione dell' α-acetilpirrolo con permanganato potassico. Il prodotto, purificato per successive cristallizzazioni dal benzolo, fondeva esattamente a 76^0, come trovarono i citati autori.

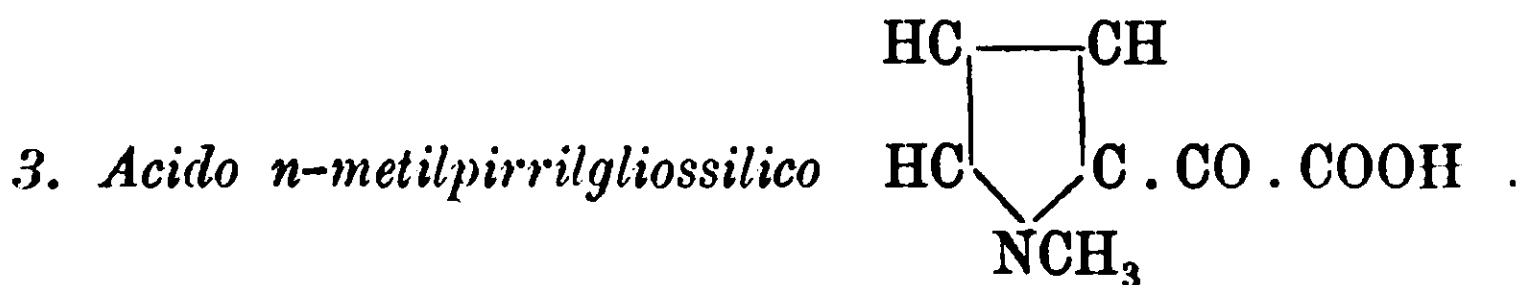
$$\mu\infty = 358$$

v	μ	100 m	100 k
60	187,97	52,50	0,967
120	216,50	61,47	0,791
240	241,90	67,57	0,586
480	257,16	71,83	0,381
960	263,38	73,57	0,213

Si vede che il valore di K diminuisce straordinariamente con l' aumentare della diluizione, e questo fatto è da attribuirsi alla grande facilità con con cui quest'acido e massime le sue soluzioni acquose si alterano all' aria. La soluzione infatti si colora tosto in giallo , talchè è mestieri fare sollecitamente la titolazione , altrimenti riesce impossibile riconoscere il passaggio di tinta dell'indicatore.

Si vede però assai bene che quest' acido è di gran lunga più energico dell'acido α-carbopirrolico e la sua costante è senza dubbio superiore al primo valore trovato.

3. *Acido n-metilpirrilgliossilico*

```
HC——CH
|    |
HC   C . CO . COOH .
  \ /
  NCH3
```

È stato ottenuto da De Varda (2) per ossidazione di n-metil-α-acetilpirrolo con camaleonte. Lo ebbi allo stato di grande purezza ricristallizzandolo dal benzolo. Fondeva a 142^0,5.

(1) Gazz. chim. XIII, pag. 455.
(2) Gazz. chim. XVIII, pag. 451.

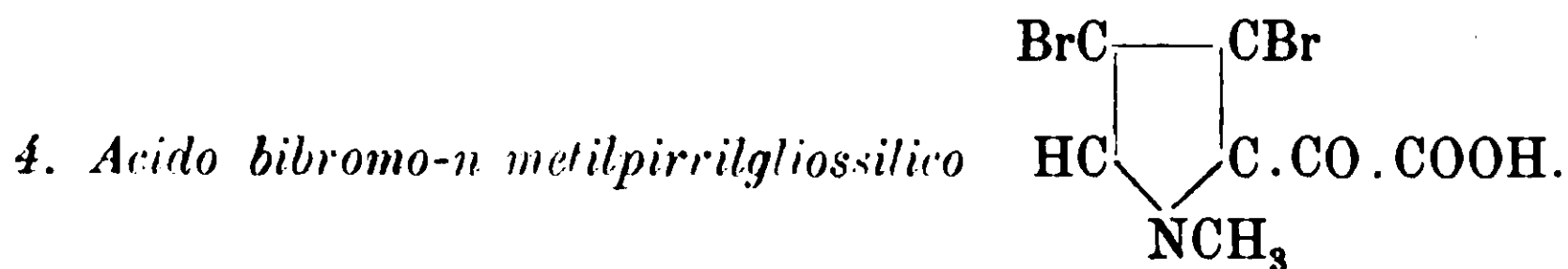
$$\mu\infty = 357$$

v	μ	$100\, m$	$100\, k$
30	207,96	58,25	2,70
60	250,06	70,04	2,72
120	287,00	80,41	2,75
240	315,13	88,27	2,76
480	332,73	93,20	2,66
960	339,90	95,12	—

$$K = 2,7$$

Quantunque quest' acido non si possa esattamente comparare all'acido α-carbopirrolico, perchè ancora non si sa bene qualo influenza eserciti il metile quando sostituisce l' idrogeno imminico, tuttavia riesce molto evidente come la prossimità del carbonile al carbossile rafforzi straordinariamente quest'ultimo.

4. Acido bibromo-n metilpirrilgliossilico

```
BrC——CBr
  |    |
HC\  /C.CO.COOH.
   NCH3
```

Anche questo composto è stato ottenuto da De Varda (1) per trattamento con bromo dell' acido precedente. Ricristallizzato dal benzolo fondeva a 160°, come ha trovato il citato autore.

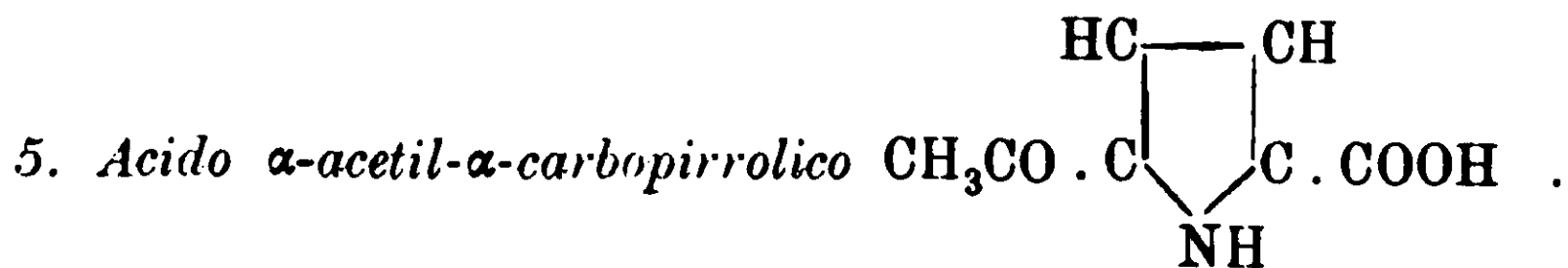
$$\mu\infty = 357$$

v	μ	$100\, m$
294,84	334,48	93,69
589,68	348,85	97,71
1179,36	355,40	99,54

Quest'acido è tanto forte, che non si può calcolare il valore della costante. Si vede quindi la notevole influenza esercitata dai due atomi di bromo sull' energia di questo acido. Fatti analoghi sono

(1) Gazz. chim. XVIII, 451.

stati largamente osservati e tutti i prodotti di sostituzione alogenati sono più forti degli acidi da cui derivano.

5. *Acido α-acetil-α-carbopirrolico* $CH_3CO \cdot C \langle$ HC—CH / NH $\rangle C \cdot COOH$.

Questo acido è isomero all' acido *n*-metilpirrilgliossilico. L' ho trovato nella collezione del laboratorio ed era stato preparato saponificando l' etere metilico corrispondente, ottenuto per azione dell'anidride acetica sull'etere dell'acido α-carbopirrolico, seguendo le norme date da Ciamician e Silber [1]. Purificato dal toluene bollente, fondeva a 186° in corrispondenza alla indicazione dei citati autori.

$$\mu\infty = 357$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
40	37,04	10,37	0,0300
80	51,62	14,46	0,0305
160	70,74	19,81	0,0306
320	95,27	26,68	0,0305
640	127,10	35,60	0,0307
1280	163,71	45,86	0,0303

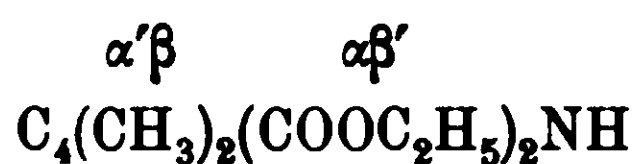
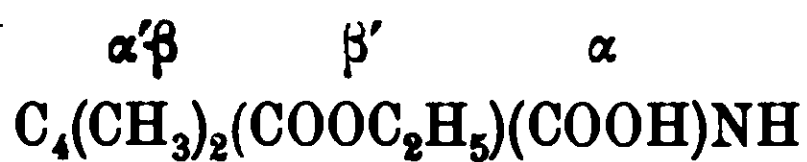
$$K = 0,0305$$

La sostituzione di un atomo d'idrogeno in posizione α nell'acido α-carbo-pirrolico con l'acetile ($COCH_3$) ne ha aumentata la costante di circa setto volte e mezza; è quindi molto più forte dell' acido α-carbopirrolico, ma più debole dell'acido pirrilgliossilico, in causa della maggior lontananza del residuo carbonilico dal carbossile. Indubbiamente dovrebbe condurre molto meglio l' acido β-acetil-α-carbopirrolico, che finora non si conosce.

L'influenza della posizione del carbossile sulla conducibilità elettrica degli acidi pirrolcarbonici, non può essere determinata che indirettamente, perchè non si conoscono ugualmente bene i due

(1) Gazz. chim. XIV, pag. 162.

acidi α-pirrolcarbonico e β-pirrolcarbonico. Quest' ultimo è tanto poco noto e così difficilmente accessibile, che non ho potuto assoggettarlo a misure elettriche. Ho dovuto perciò ricorrere agli omologhi rispettivi, che sono stati preparati per sintesi in questi ultimi anni. In seguito farò poi vedere come, con una certa approssimazione, si possa calcolare anche la costante dell'acido β-carbopirrolico.

Gli acidi pirrolcarbonici metilati furono ottenuti per sintesi da Knorr ([1]) e da Magnanini ([2]) dall' etere isonitrosoacetoacetico e dall'etere diacetilsuccinico. I composti in parola, che derivano dal primo, sono indicati dalle seguenti formole :

$$\underbrace{\overset{\alpha'\beta}{C_4(CH_3)_2}\overset{\alpha\beta'}{(COOC_2H_5)_2}NH}$$

etere dietilico dell'acido metadimetilpirroldicarbonico

$$\underbrace{\overset{\alpha'\beta}{C_4(CH_3)_2}\overset{\beta'}{(COOC_2H_5)}\overset{\alpha}{(COOH)}NH}$$

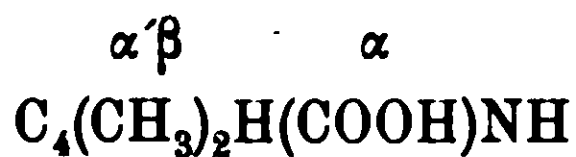
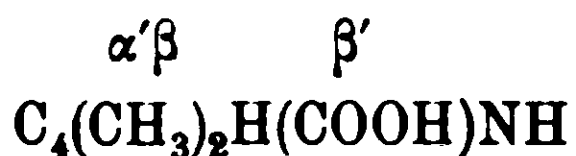
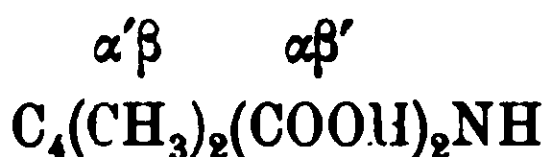
etere monoetilico dell'acido metadimetil-α-carbopirrolico

$$\underbrace{\overset{\alpha'\beta}{C_4(CH_3)_2}H\overset{\alpha}{(COOH)}NH}$$

acido metadimetil-α-carbopirrolico

$$\underbrace{\overset{\alpha'\beta}{C_4(CH_3)_2}H\overset{\beta'}{(COOH)}NH}$$

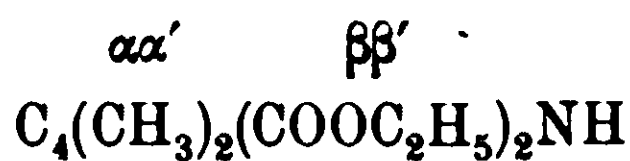
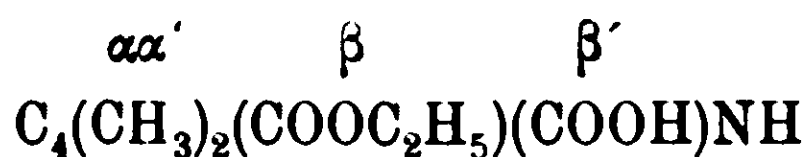
acido metadimetil-β'-carbopirrolico

$$\underbrace{\overset{\alpha'\beta}{C_4(CH_3)_2}\overset{\alpha\beta'}{(COOH)_2}NH}$$

acido metadimetilpirroldicarbonico

Di questi composti ho misurato soltanto i tre ultimi, perchè il secondo è quasi insolubile nell' acqua, ed il primo naturalmente non poteva essere preso in considerazione.

([1]) L. Annalen **236**, 290 e 317; B. Berichte XVIII, 299 e 1553.
([2]) Gazz. chim. XVIII, pag. 548; XIX, pag. 80.

Dall' etere diacetilsuccinico è stata ottenuta un' altra serie di sostanze analoghe, che differiscono da quelle precedentemente citate soltanto per la diversa posizione dei sostituenti.

Esse sono le seguenti :

$$\underbrace{\overset{\alpha\alpha'}{C_4(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOC_2H_5)_2}NH}$$

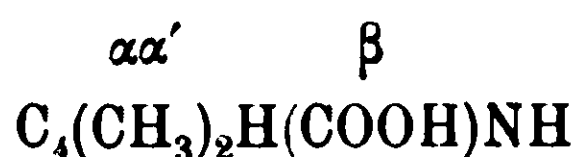
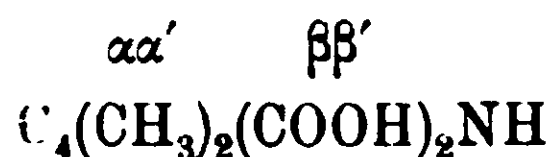
etere dietilico dell'acido paradimetilpirroldicarbonico

$$\underbrace{\overset{\alpha\alpha'}{C_4(CH_3)_2}\overset{\beta}{(COOC_2H_5)}\overset{\beta'}{(COOH)}NH}$$

etere monoetilico dell'acido paradimetil-α-carbopirrolico

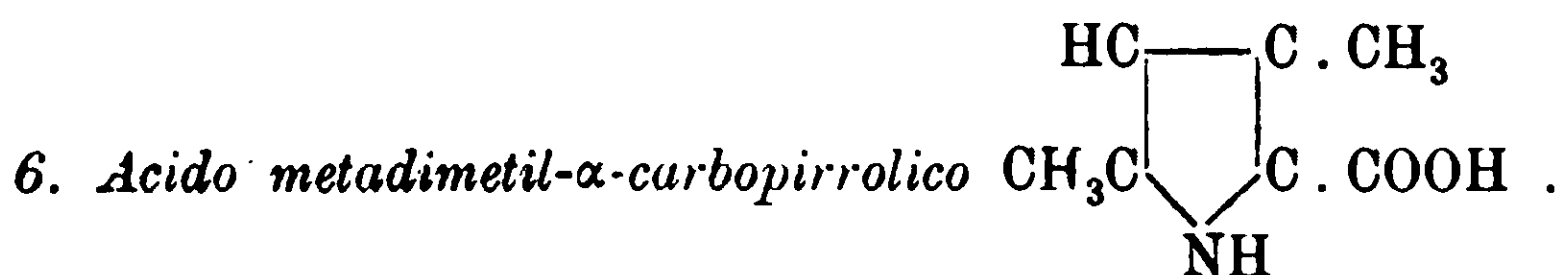
$$\underbrace{\overset{\alpha\alpha'}{C_4(CH_3)_2}\overset{\beta}{H(COOH)}NH}$$

acido paradimetil-β-carbopirrolico

$$\underbrace{\overset{\alpha\alpha'}{C_4(CH_3)_2}\overset{\beta\beta'}{(COOH)_2}NH}$$

acido paradimetilpirroldicarbonico

Anche in questa serie si prestano alla misura elettrica, per la loro solubilità nell'acqua, soltanto i due ultimi acidi.

6. *Acido metadimetil-α-carbopirrolico*

```
   HC———C . CH3
    |   |
CH3C\  /C . COOH .
     NH
```

L'ottenni, seguendo il metodo di Magnanini ([1]), per azione dell' anidride acetica sopra l' acido metadimetilpirroldicarbonico, sublimando in corrente di anidride carbonica il sale ramico del composto in tal modo ottenuto e saponificando la pirocolla, che così si forma, successivamente con potassa alcoolica e con potassa acquosa. Venne purificato dal benzolo caldo adoperando nero animale. Fondeva a 137^0, conformemente a quanto aveva trovato il citato autore.

([1]) Gazz. chim. XIX, pag. 80.

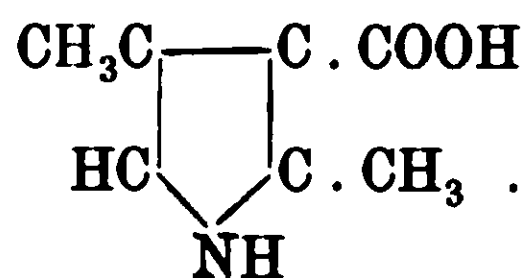
Le soluzioni acquose di quest' acido si alterano con molta facilità, e perciò non ho potuto avere per K un valore costante, come si scorge dai seguenti risultati :

$$\mu\infty = 356$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
790	14,33	4,04	0,000215
1580	17,03	4,78	0,000150

Anche facendo le diluizioni successive fuori del vaso di misura non ho potuto avere numeri migliori.

7. *Acido metadimetil-β-carbopirrolico*

```
CH3C————C.COOH
   |    |
  HC\  /C.CH3  .
     \/
     NH
```

Quest' acido è stato ottenuto da Knorr, ma la sua costituzione venne determinata da Magnanini. Ricristallizzato più volte dal benzolo, fondeva a 186°. Knorr gli assegna il punto di fusione a 183°.

$$\mu\infty = 356$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
228,8	4,622	1,298	0,000074
457,6	6,581	1,84	0,000075
915,2	9,32	2,62	0,000077

$$K = 0,000075$$

A prima vista, era da aspettarsi che quest' acido, in causa della maggior lontananza del gruppo imminico dal carbossile, dovesse condurre molto meglio del corrispondente isomero precedentemente studiato. La costante ottenuta mostra invece che conduce pochissimo, anzi è uno degli acidi carbossilici più deboli che finora sieno stati misurati.

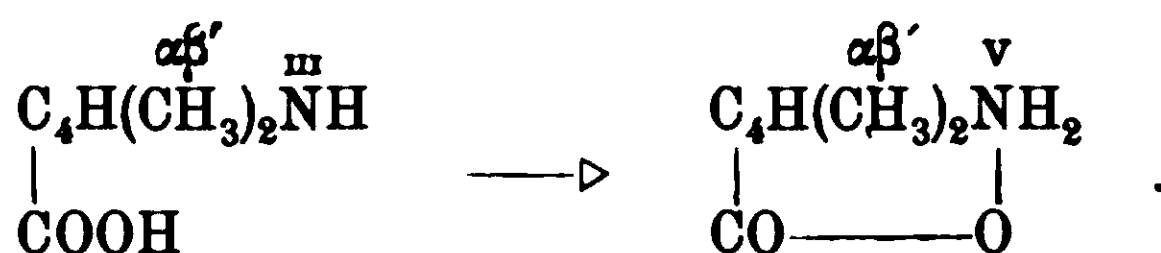
Nella serie piridica l' acido più debole dei tre isomeri è quello

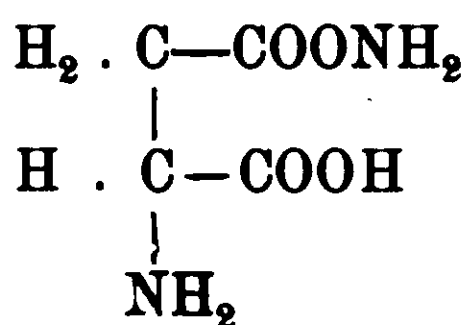
che contiene il carbossile in posizione α, cioè il picolinico, come risulta dalle seguenti misure fatte da Ostwald:

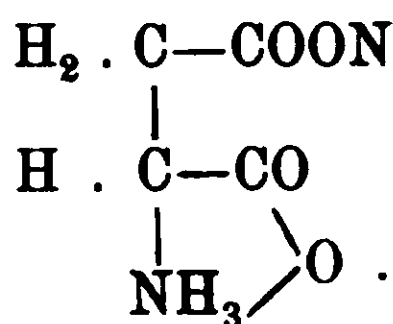
	K
Acido picolinico	0,0003
„ nicotinico	0,00137
„ isonicotinico	0,00109

Nel caso degli acidi pirrolcarbonici avviene quindi ad un dipresso il contrario. A questo riguardo è da notarsi la differente funzione che ha l' azoto negli anelli pirrolico e piridico; nei primi ha un comportamento alquanto indifferente, mentre i secondi sono caratterizzati per le loro spiccate proprietà basiche.

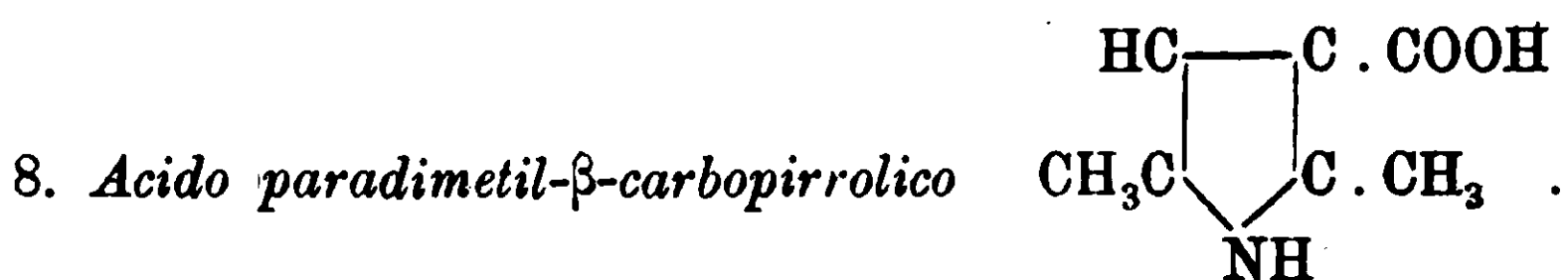
Per spiegare la piccola conducibilità dell'acido metadimetil-β-carbopirrolico si può supporre che esso si comporti come una specie di betaina, che possieda cioè la costituzione:

$$\begin{array}{l} \quad\ \ \alpha\beta' \quad\ \ \text{III} \\ C_4H(CH_3)_2NH \\ | \\ COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \quad\ \ \alpha\beta' \quad\ \ \text{V} \\ C_4H(CH_3)_2NH_2 \\ | \qquad\qquad\ \ | \\ CO\text{———}O \end{array} .$$

Un fatto analogo è stato osservato da Walden ([1]) riguardo all'asparagina:

$$\begin{array}{l} H_2\ .\ C\text{—}COONH_2 \\ \qquad\ | \\ H\ .\ C\text{—}COOH \\ \qquad\ | \\ \qquad NH_2 \end{array}$$

e dallo studio della conducibilità elettrica di questa sostanza, Walden è condotto ad ammettere che le competa la costituzione seguente:

$$\begin{array}{l} H_2\ .\ C\text{—}COONH_2 \\ \qquad\ | \\ H\ .\ C\text{—}CO \\ \qquad\ | \qquad \diagdown \\ \qquad NH_3 \diagup O \end{array} .$$

([1]) Zeit. f. phys. Chem. 8, pag. 483.

8. *Acido paradimetil-β-carbopirrolico*

```
HC——C . COOH
|      |
CH3C\  /C . CH3 .
     NH
```

Anche quest' acido dovetti prepararlo espressamente per le mie misure, e l' ottenni per azione della potassa alcoolica sull' etere dell' acido paradimetilpirroldicarbonico e successiva distillazione dell'etere acido ottenuto. Saponificaudo l'etere si ottiene facilmente l' acido. Il prodotto venne purificato facendolo cristallizzare dal benzolo. Il suo punto di fusione era in corrispondenza con quello trovato da Knorr a 213⁰.

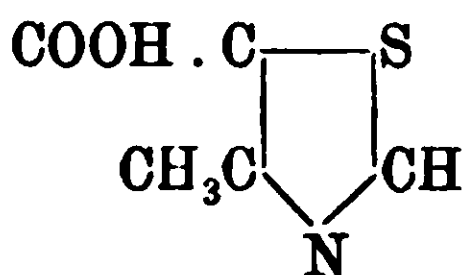
$$\mu\infty = 356$$

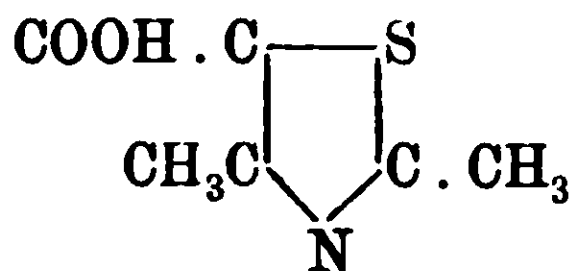
v	μ	100 m	100 k
307,5	6,63	1,86	0,00011
615,0	9,26	2,60	0,00011
1230,0	12,95	3,64	0,00011

$$K = 0,00011 \quad .$$

Anche quest' acido appartiene ai più deboli che si conoscano. È però un poco più forte dell'isomero precedente e ciò, come si vedrà, è dovuto al fatto che in esso il gruppo carbossilico è posto fra due metili, che ne diminuiscono notevolmente la forza.

Nella serie del tiazolo invece, gli aeidi β-carbossilici, i soli finora studiati, sono abbastanza forti, come si può scorgere dai due seguenti esempi tolti dalle misure di Bethmann [1]:

```
COOH . C——S
       |    |
    CH3C\  /CH
         N
```

Acido tiazol-α-metil-β-carbonico ($K = 0,039$).

```
COOH . C——S
       |    |
    CH3C\  /C . CH3
         N
```

Acido mesometiltiazol-α-metil-β-carbonico ($K = 0,0125$).

[1] Zeit. f. phys. Chemie 5, 420.

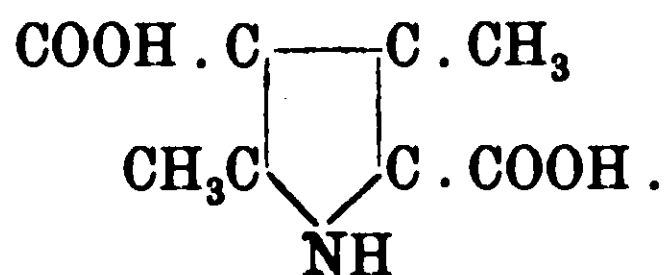
Anche quì però si osserva molto bene la proprietà del metile di diminuire l'energia del carbossile.

Nella serie pirrolica, e come si vedrà più avanti, anche in quella indolica, gli acidi β-carbossilici sono quindi debolissimi; se la spiegazione che ho tentato di dare di questo fatto è esatta, soltanto il carbossile in posizione β sarebbe in grado di formare con l'immino un legame betainico. Comunque però si voglia interpretare questo fatto, i valori della conducibilità elettrica degli acidi accennati, possono servire molto bene per determinare la posizione del carbossile.

Acidi pirroldicarbonici.

Gli acidi pirroldicarbonici, come ho già accennato, li ottenni contemporaneamente agli acidi monocarbossilici. Sopra la costante di questi acidi ha grandissima influenza la posizione relativa dei due carbossili, come dimostrano i due casi che ho studiato.

9. Acido metadimetilpirroldicarbonico

$$\begin{array}{c} COOH\,.\,C — C\,.\,CH_3 \\ CH_3C \quad C\,.\,COOH\,. \\ NH \end{array}$$

Il prodotto è stato preparato da me per azione della potassa sopra l'etere corrispondente, ottenuto dall'etere isonitrosoacetoacetico. A 260^0 si decompone come ha trovato Knorr. Venne purificato dall'acetone.

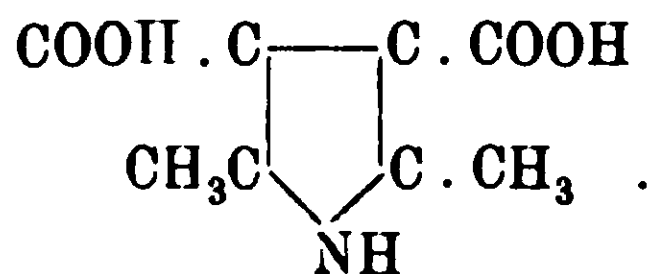
$$\mu\infty = 355$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1320	54,79	15,43	0,00213
2640	72,99	20,56	0,00203

$$K = 0,00213$$

È un acido piuttosto debole. Anche in questo caso si può ammettere che l'azione del carbossile in posizione β sia paralizzata dall'immino, come negli acidi β-pirrolmonocarbonici e che il carbossile della posizione α rimanga indebolito dalla vicinanza di un metile.

10. Acido paradimetilpirroldicarbonico

$$\begin{array}{c} COOH\,.\,C\text{——}C\,.\,COOH \\ CH_3C\diagdown\quad\diagup C\,.\,CH_3 \\ NH \end{array}$$

Ottenni questa sostanza per azione dell' ammoniaca sull' etere diacetilsnccinico e saponificando l'etere paradimetilpirroldicarbonico formatosi con potassa alcoolica. Il prodotto purificato dall' alcool fondeva verso 251°, secondo l'indicazione di Knorr.

v	μ
1316	323,58
2632	386,97
5264	426,67

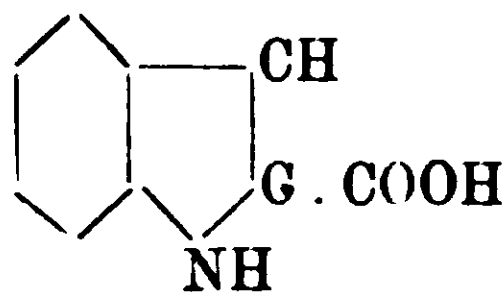
L' acido è tanto energico che non si può dedurre il valore della costante. Questo fatto, che forma un interessante contrasto con quello osservato sull'acido bicarbonico precedente, è dovuto molto probabilmente alla vicinanza ed alla disposizione simmetrica dei due carbossili.

II.

Acidi indolcarbonici.

Gli acidi indolcarbonici corrispondono a quelli derivanti dal pirrolo e possono essere considerati come acidi carbopirrolici in cui i due atomi di idrogeno delle posizioni α β sono sostituiti dal fenilene (C_6H_4). Per questa ragione era da aspettarsi che le regole trovate nella serie dei composti già studiati trovassero applicazione anche nei derivati dell' indolo. Come si vedrà, la corrispondenza preveduta esiste realmente ed anzi offre mezzo di calcolare la costante di alcuni acidi pirrolcarbonici, che per la loro instabilità non si prestano alla misura diretta.

11. Acido α-indolcarbonico

$$\begin{array}{c} C_6H_4\text{——}CH \\ \diagdown\quad\diagup C\,.\,COOH \\ NH \end{array}$$

Quest'acido, che esisteva nella collezione del laboratorio, è stato

preparato secondo il metodo di Ciamician e Zatti [1] per fusione dell' α-metilindolo con potassa. Ricristallizzato dal benzolo, fondeva a 204°, in corrispondenza con le indicazioni dei citati autori.

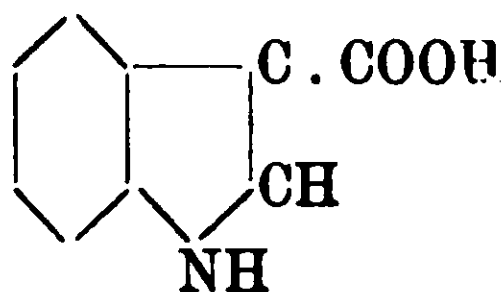
$$\mu\infty = 352.$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
173,2	56,36	16,01	0,0176
346,4	77,12	21,91	0,0177
692,8	103,94	29,52	0,0178
1385,6	136,07	38,66	0,0175

$$K = 0,0177\ .$$

Quest'acido è oltre quattro volte più energico dell'acido carbopirrolico, del quale si può considerare derivato. La presenza quindi del radicale negativo " C_6H_4 " ha aumentato notevolmente la costante dell'acido α-carbopirrolico; questo fatto è d'indole abbastanza generale, giacchè il radicale fenilico rafforza quasi sempre l'energia del carbossile.

12. Acido β-indolcarbonico

C . COOH
CH
NH

Un campione di questo acido, ottenuto dall' indolo per azione dell' anidride carbonica in presenza di sodio, è stato gentilmente messo a mia disposizione dai miei colleghi Zatti e Ferratini (2). Fondeva verso 218°.

$$\mu\infty = 352$$

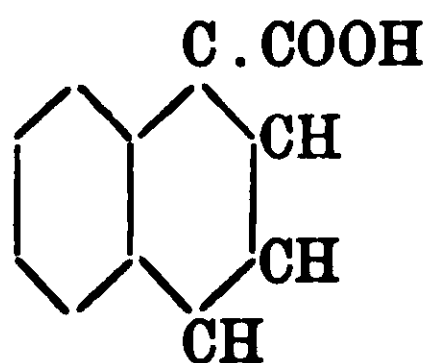
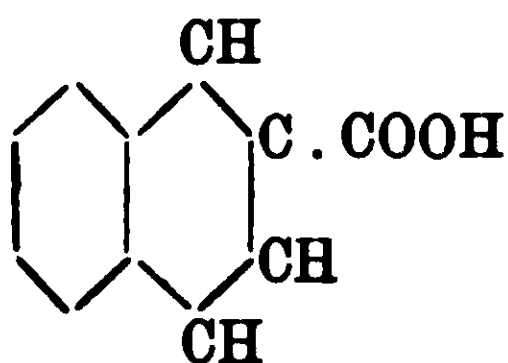
v	μ	$100\,m$	$100\,k$
700	21,47	6,099	0,00056
1400	29,30	8,325	0,00054
2800	39,86	11,32	0,00051

$$K = 0,00056.$$

(1) Gazz. chim. VIII, pag. 386.
(2) Gazz. chim. XX, pag. 707.

In armonia a quanto prima si è trovato per i derivati β-carbossilici del pirrolo, anche quest'acido è molto debole. Riesce però più forte degli acidi β-pirrolmonocarbonici perchè anche in questo caso si fa sentire l'influenza del radicale fenilenico.

La presenza del fenilene si rende manifesta anche negli acidi naftoici, sebbene in modo del tutto diverso. Questi acidi stanno all' acido benzoico nella stessa relazione che i due acidi indolcarbonici stanno agli acidi pirrolcarbonici.

```
      C.COOH              CH
  /\ /\                /\ /\
 |  |  |CH            |  |  |C.COOH
 |  |  |CH            |  |  |CH
  \/ \/                \/ \/
     CH                   CH
```

Acido α-naftoico — Acido β-naftoico

Volendo fare il confronto fra l' acido α-carbopirrolico ed il benzoico, l'acido α-indolcarbonico si deve comparare all'acido β-naftoico e l' acido β-indolcarbonico all' acido α-naftoico, giacchè entrambi questi ultimi contengono il carbossile in posizione *orto* rispetto al gruppo fenilenico.

Nel seguente specchietto sono riportate le misure che si riferiscono a questi acidi :

	K			K	
Acido β-indolcarbonico	0,00056	(Angeli)	Acido α-naftoico	0,0204	(Bethmann)
„ α-indolcarbonico	0,0177	(Angeli)	„ β-naftoico	0,00523	(Bader),

le quali mostrano come la presenza dell'immino nei due acidi indolcarbonici modifichi le loro proprietà in modo che non si nota nessuna relazione fra le costanti di questi due acidi e quelle dei corrispondenti derivati della naftalina.

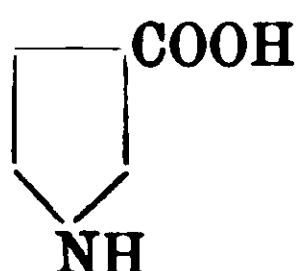
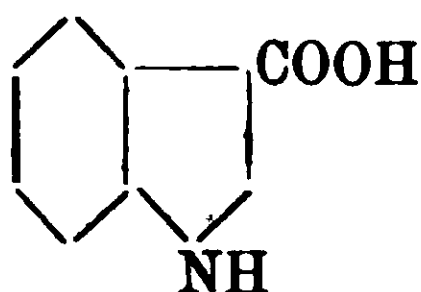
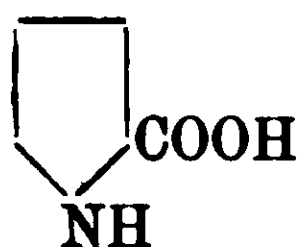
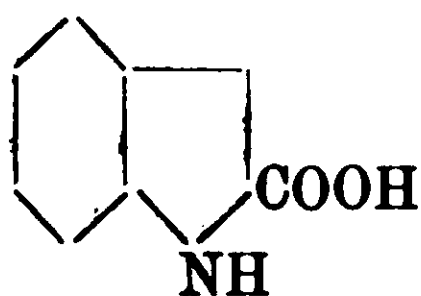
I risultati ottenuti per i due acidi indolcarbonici possono servire per calcolare in modo approssimativo la costante dell' acido β-carbopirrolico, che ancora, come ho già avuto occasione di accennare, non è ben conosciuto. Ammettendo infatti che la presenza del residuo " C_6H_4 " rafforzi in modo proporzionale il carbossile, tanto quando si trova in posizione α, che in posizione β, dalle

costanti trovate per i due acidi indolcarbonici e per l'acido α-carbopirrolico si ricava il valore:

COOH
NH

COOH
NH

COOH
NH

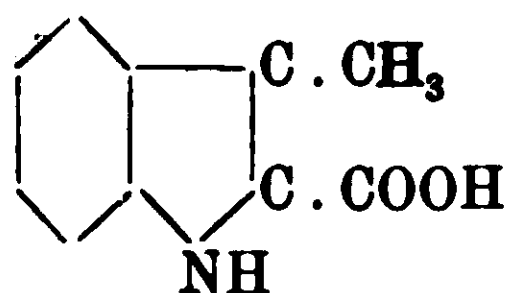
COOH
NH

per la costante dell'acido β-carbopirrolico:

$$K = \frac{0,00403 \times 0,00056}{0,0177} = 0,00012 \ .$$

A questa cifra si perviene anche per altra via come dirò fra poco.

Allo scopo di vedere se anche negli acidi indolcarbonici i gruppi metilici indeboliscono la forza del carbossile, come si è trovato per gli acidi della serie del pirrolo, ho misurato anche i due acidi metilindolcarbonici.

13. Acido β-metil-α-indolcarbonico

C . CH_3
C . COOH
NH

Ho preparato quest'acido seguendo le norme date da Ciamician e Magnanini [1], riscaldando cioè a bagno di lega, in una stortina tubolata, un miscuglio di scatolo e di sodio, a piccoli pezzi, in presenza di anidride carbonica. Purificato dal benzolo, fondeva a 167°, conformemente a quanto hanno trovato i citati autori.

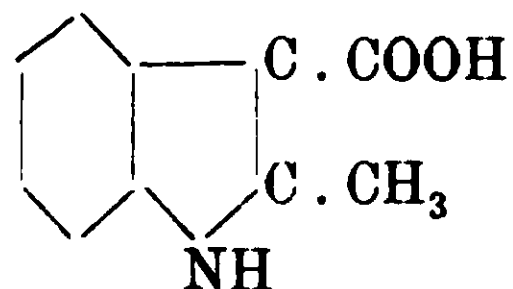
$$\mu\infty = 351$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
453,6	47,67	13,58	0,00470
907,2	65,69	18,71	0,00474
1814,4	88,43	25,19	0,00467

$$K = 0,0047 \ .$$

(1) Gazz. chim. XVIII, pag. 380.

La vicinanza del carbossile al gruppo metilico lo ha notevolmente indebolito, e la costante di quest'acido è circa la quarta parte di quella dell'acido α-indolcarbonico. La costante dell'acido β-metil-α-indolcarbonico è di poco superiore a quella dell'acido α-carbopirrolico, per il quale si è trovato $K = 0,00403$. Il gruppo metilico perciò ha paralizzato quasi completamente l'influenza del residuo fenico.

14. *Acido α-metil-β-indolcarbonico* C_6H_4—C . COOH / C . CH_3 / NH

Anche quest'acido è stato ottenuto in modo perfettamente simile al precedente riscaldando l'α-metilindolo con pezzetti di sodio in presenza di anidride carbonica. Ricristallizzato dal toluene, dopo averlo lavato con cloroformio, fondeva a 176-177°.

$$\mu\infty = 351$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1124	12,93	3,68	0,00012
2248	17,87	5,09	0,00012
4496	25,91	7,38	0,00013

$$K = 0,00013$$

In armonia a quanto precedentemente si è osservato, anche quest'acido è straordinariamente debole; la sua costante è poi di poco superiore a quella calcolata per l'acido β-carbopirrolico che sarebbe circa $K = 0,00012$. Nello stesso modo si è trovato che il valore della costante dell'acido β-metil-α-indolcarbonico e di poco più grande di quella dell'acido α-carbopirrolico. Si vede che la corrispondenza delle cifre ricavate per vie diverse è soddisfacente.

Entrambi gli acidi metilindolcarbonici sono molto più deboli dei due acidi da cui derivano. È interessante, a questo riguardo, di comparare fra loro i valori delle costanti di questi quattro acidi.

Come appare dal seguente specchietto le costanti dei due primi sono sensibilmente proporzionali a quelle dei secondi:

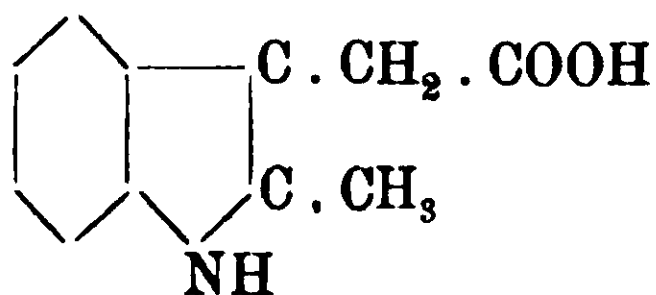
	K
Acido α-indolcarbonico	0,0177
„ β-indolcarbonico	0,00056
„ β-metil-α-indolcarbonico	0,0047
„ α-metil-β-indolcarbonico	0,00013

Ciò vuol dire che la vicinanza di un gruppo metilico indebolisce quasi in egual grado la forza del carbossile, tanto che questo si trovi in posizione α che in posizione β.

Queste relazioni non si verificano più quando il carbossile si trova rispetto all'immino in una posizione, che non è nè la α nè la β. Questo caso evidentemente si realizza quando il carbossile sia attaccato al nucleo aromatico dell'indolo, oppure ad una catena laterale del residuo pirrolico.

Siccome gli acidi della prima specie sono difficilmente accessibili, mi sono limitato a studiare l'

15. Acido metilindolacetico $C_6H_4 \langle \; C.CH_2.COOH \;/\; C.CH_3 \;/\; NH \; \rangle$

C . CH_2 . COOH
C . CH_3
NH

Ho preparato questo acido, secondo le indicazioni di Emilio Fischer (1) dall'idrazone dell'etere levulinico. L'etere ottenuto venne saponificato ed il prodotto purificato dall'acetone, nel quale è molto solubile; da questo solvente si ottiene facilmente la sostanza allo stato di bellissimi cristalli senza colore, che all'aria non tardano ad acquistare una lieve colorazione giallognola. Fra 195-200° si decompone con sviluppo di anidride carbonica.

$$\mu\infty = 350$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
270	25,36	7,38	0,00218
540	35,80	10,23	0,00215
1080	48,97	13,99	0,00210
2160	65,20	18,63	0,00197

$$K = 0,00215 .$$

(1) L. Annalen 236, pag. 149.

L'acido metilindolacetico, che si può anche considerare come un omologo dell' acido α-metil-β-indolcarbonico, è circa 16 volte più forte di questo, ed è più debole dell'acido β-metil-α-indolcarbonico. Questo esempio mostra assai bene come soltanto il carbossile in posizione β venga fortemente indebolito dall' immina. L'acido metilindolacetico, come il nome stesso lo indica, può altresì venir considerato come un acido acetico sostituito, e la sua costante è di poco superiore a quella trovata da Ostwald per quest' ultimo (0,00180).

Alle misure degli acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici farò seguire alcune altre che si riferiscono a vari acidi, parte preparati da me stesso ed in parte esistenti nella collezione di questo laboratorio.

16. *Acido benzoilpiruvico* $C_6H_5 . CO . CH_2 . CO . COOH$.

Quest'acido l'ottenni seguendo le indicazioni di Brömme e Claisen (1) per azione dell'alcoolato sodico sopra un miscuglio di acetofenone ed etere ossalico. Purificato dal benzolo, si presentava in cristallini lievemente giallognoli, che fondevano a 156-158°, come venne indicato dagli autori menzionati.

$$\mu\infty = 354$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
400	267,58	75,58	0,59
800	303,97	85,86	0,65
1600	325,88	92,05	0,66
3200	328,37	92,76	—

$$K = 0,65 \ .$$

La presenza di tanti gruppi negativi ha reso quest'acido molto energico. Si osserva che la costante va aumentando con la diluizione, e ciò è da attribuirsi probabilmente al fatto che questo acido si trovi dapprima in parte sotto forma del lattone

$$\begin{array}{l} C_6H_5C = CH{-}CO \\ \ \ \ \ |\qquad\qquad\ \ | \\ \ \ \ \ O{-\!-\!-\!-}CO \end{array} ,$$

(1) Berl. Ber. XXI, pag. 1132.

o dell'idrato dello stesso. Gli acidi di questo tipo si devono titolare con metiloıange, giacchè adoperando fenolftaleina, si comportano rispetto a questo indicatore come bibasici. Quale derivato di quest'acido si può fino ad un certo punto riguardare il seguente:

17. *Acido fenilisossazolico* $C_6H_5C\langle$ HC——C.COOH, N, O $\rangle$

$$\begin{array}{l} HC\!-\!\!-\!\!-\!C\,.\,COOH \\ C_6H_5C \diagdown\!O\!\diagup N \end{array}$$

Ho già fatto osservare a suo tempo [1] come gli eteri corrispondenti agli acidi di questo tipo facilmente si ottengono per azione del cloridrato di idrossilammina in soluzione alcoolica sopra gli eteri

$$R\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,COOC_2H_5\,.$$

Per saponificazione si hanno gli acidi liberi, che possono venir considerati come anidridi degli acidi ossimici :

$$\begin{array}{c} R\,.\,C(OH):CH\,.\,C\,.\,COOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\| \\ \quad\quad\quad HO\,.\,N \end{array}\ .$$

Ancora sono stati fatti pochi studi di confronto sulle relazioni che passano fra le costanti degli acidi chetonici e quelle degli acidi ossimici che da questi si possono ottenere. A tal riguardo è da osservarsi che siccome, in generale, le ossime possono esistere in due forme stereoisomere, anche le costanti dei due acidi ossimici avranno probabilmente valori differenti, come si vede dalle formole

$$\begin{array}{c} R\,.\,C\,.\,COOH \\ \| \\ N\,.\,OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} R\,.\,C\,.\,COOH \\ \| \\ HO\,.\,N \end{array}\ ,$$

e l' acido fenilisossazolico si può considerare appartenente al secondo tipo.

(1) Gazz. chim. XX, pag. 776.

$\mu\infty = 354$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
186,6	218,45	61,71	0,53
373,2	261,48	73,86	0,55
746,4	295.74	83,54	0,56
1492,8	319,95	90,38	0,56

$K = 0{,}55$.

Nei pochi casi che sono stati presi in esame finora risulta che alle volte la costante dell'acido ossimico è inferiore a quella dell'acido chetonico da cui deriva (p. es., l' acido fenilgliossilico e la sua ossima); oppure il valore di K per l' ossima può riuscire superiore a quello dell'acido primitivo (p. es. l'acido papaverinico e la chetossima corrispondente). Nel caso da me considerato non c' è invece grande differenza fra le costanti degli acidi benzoilpiruvico e fenilisossazolico; è probabile che il gruppo —CN—contenuto in quest' ultimo abbia un carattere poco differente da quello del cianogeno.

18. Acido tenoilpiruvico $C_4H_3S . CO . CH_2 . CO . COOH$.

Ho ottenuto quest' acido per azione dell' acido solforico concentrato sopra l'etere etilico corrispondente ([1]).

Il prodotto venne purificato dal benzolo e si presentava in aghi fortemente colorati in giallo. Fondeva a 180°.

$\mu\infty = 355$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
280,5	234,86	66,16	0,46
561,0	373,85	77,10	0,46
1122,0	304,90	85,89	0,46

$K = 0{,}46$.

Anche quest'acido è molto energico.

Accennerò ora ad una sostanza che, sebbene di costituzione

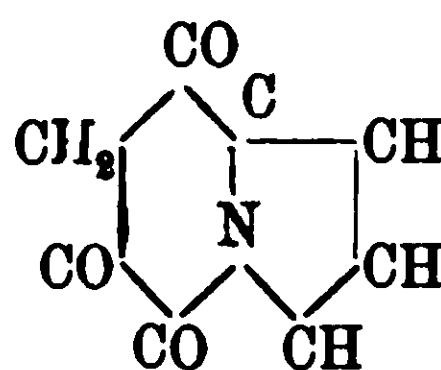
([1]) Angeli, Gazz. chim. XXI, pag. 444.

affatto differente, pure sta in una certa relazione con gli acidi di questo tipo, per il composto da cui ha origine. Tempo addietro ho avuto occasione di dimostrare (1) come, per azione dell'ammoniaca e dei carbonati alcalini, l'etere pirroilpiruvico:

$$C_4H_3NH . CO . CH_2 . CO . COOC_2H_5 ,$$

perda facilmente una molecola di alcool per formare un' anidride:

19. Anidride pirroilpiruvica

```
          CO
         /  \ C
   CH2 /     \ ——— CH
      |       |     |
      |       N     |
   CO  \     / \   / CH
        \   /   \ /
         CO      CH
```

L'ottenni nel modo accennato e la purificai dall'acetone:

$$\mu_\infty = 355$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
200	121,57	34,24	0,0891
400	158,48	44,64	0,0898
800	198,19	55,83	0,0882
1600	236,33	66,57	0,0828
3200	264,26	74,44	0,0667

$$K = 0{,}089.$$

Questa sostanza conduce abbastanza bene la corrente elettrica, e ciò è da attribuirsi probabilmente alla presenza del metilene in prossimità di tre carbonili. Il valore di K va sensibilmente diminuendo in causa dell' alterabilità di questa sostanza in soluzione acquosa.

L'anidride pirroilpiruvica è fortemente colorata in giallo, talchè ho dovuto determinare la concentrazione disciogliendo un dato peso della sostanza in una quantità di acqua conosciuta.

(1) Gazz. chim. XX, pag. 775.

20. *Anidride bromocitraconica*

$$\begin{matrix} CH_3C\,.\,CO \\ \| \\ BrC\,.\,CO \end{matrix}\!\!>O\ .$$

Questa sostanza venne preparata per azione dell' acido nitrico concentrato sopra il tribromo β-metiltiofene (¹). Il prodotto venne ripetutamente cristallizzato dal benzolo ed etere petrolico, adoperando carbone animale.

Fondeva esattamente a 100-101°, a seconda dell'indicazione data dagli autori.

$$\mu\infty = 355$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
107	247,33	69,67	1,49
214	282,49	79,57	1,44
428	309,36	87,14	1,37
856	325,22	91,61	—

$$K = 1,49\ .$$

A contatto dell'acqua quest'anidride si cambia quindi nell'acido corrispondente. La sostituzione di un atomo di bromo al posto di un atomo di idrogeno nell'acido citraconico ha aumentata notevolmente l'energia di quest'ultimo ($K = 0,340$ Ostwald). È però più debole dell'acido monobromomaleico.

21. *Acido bibromoacetilacrilico* $CH_3\,.\,CO\,.\,CBr = CBrCOOH$ (?).

Questo corpo è stato ottenuto l' anno scorso da Ciamician e me (²) per azione dell'acido nitrico concentrato sopra l' α-metilbibromotiofene. Il prodotto venne purificato per successive cristallizzazioni dal benzolo e dall'etere petrolico, adoperando nero animale. Fondeva a 78-79°.

(¹) Ciamician e Angeli, Gazz. chim. **21**, II, pag. 124.
(²) Gazz. chim. **21**, II, pag. 124.

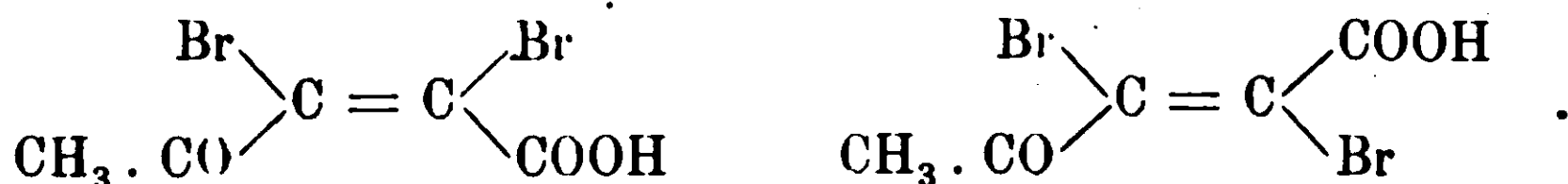
$$\mu\infty = 355$$

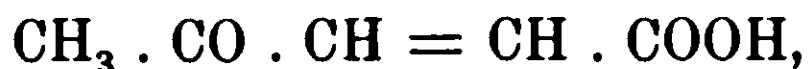
v	μ	$100\, m$	$100\, k$
90,3	25,61	7,21	0,00621
180,6	35,39	9,97	0,00611
361,2	49,01	13,80	0,00612
722,4	67,14	18,91	0,00610
1444,8	89,07	25,09	0,00581

$$K = 0{,}0061\ .$$

Il suo punto di fusione, più basso di quello dell' acido acetilacrilico, che fonde a 122-123° ([1]), ci fece già allora supporre, che questa sostanza potesse avere una costituzione differente da quella del vero acido bibromoacetilacrilico. La misura elettrica viene in conferma della nostra supposizione.

Per l' acido bibromoacetilacrilico sono possibili due forme stereoisomere:

$$\begin{matrix} Br \\ CH_3 . CO \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} Br \\ COOH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} Br \\ CH_3 . CO \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} COOH \\ Br \end{matrix} .$$

Ancora non è stato misurato l'acido acetilacrilico,

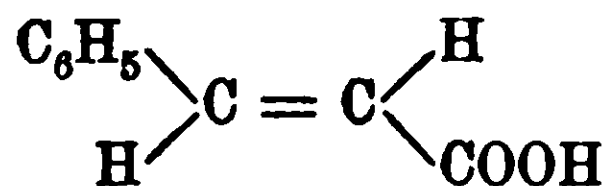
$$CH_3 . CO . CH = CH . COOH,$$

ma è probabile, che le costanti dei due stereoisomeri possibili siano entrambe superiori a quella trovata da Ostwald per l' acido levulinico,

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH \quad (K = 0{,}00225)$$

in causa della presenza del doppio legame contenuto nella molecola dei due primi.

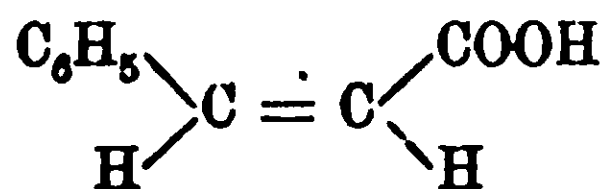
Questa relazione si osserva bene, p. es., comparando gli acidi cinnamici con l'acido idrocinnamico:

([1]) Hill e Hendrixon, B. Berichte **23**, 452.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} H \\ COOH \end{matrix}$$

Aoido cinnamico ($K = 0,00355$, Ostwald)

$C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . COOH$

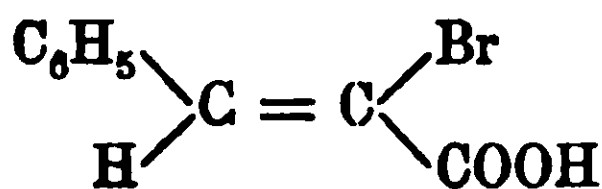
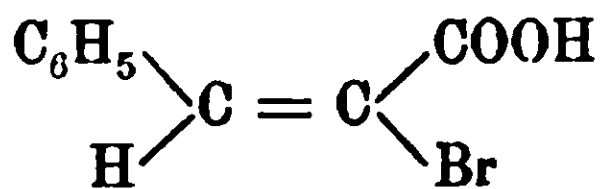
Acido idrocinnamico ($K = 0,00227$, Ostwald)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix}$$

Acido isocinnamico ($=K$ 0,0156, Bader).

Ai due acidi cinnamici corrispondono due derivati monobromurati, pure stereoisomeri, entrambi misurati da Ostwald :

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} Br \\ COOH \end{matrix}$$

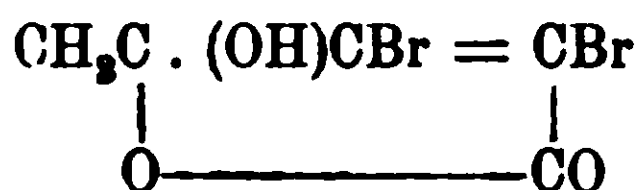
Acido β-bromocinnamico ($K = 0,093$

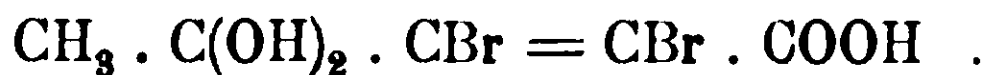
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix} \!\!> C = C <\!\! \begin{matrix} COOH \\ Br \end{matrix}$$

Acido α-bromooinnamico ($K = 1,44$)

Tutti e due sono, come si vede, di gran lunga più energici dei due acidi da cui derivano, e perciò è molto improbabile che anche al più debole dei due acidi bibromoacetilacrilici possibili possa competere una costante così bassa come quella trovata.

Il valore K dell' acido bibromoacetilacrilico rende perciò necessario supporre, che a questa sostanza spetti una costituzione differente.

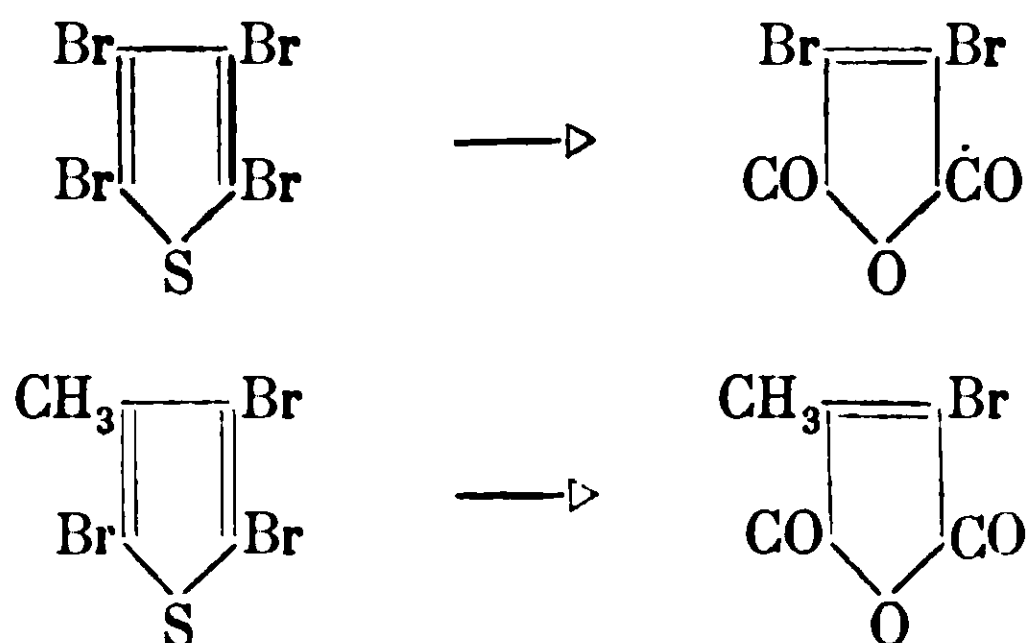
Si può perciò ammettere che essa sia il lattone della seguente formola :

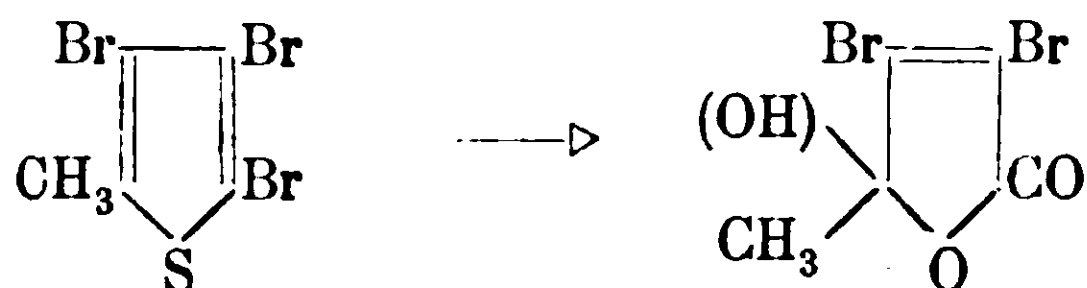
$$\begin{array}{l} CH_3C . (OH)CBr = CBr \\ \;\;\;| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \;\;\;O \text{------------} CO \end{array}$$

corrispondente all'idrato del vero acido bibromoacetilacrilico :

$$CH_3 . C(OH)_2 . CBr = CBr . COOH \quad .$$

La conducibilità, relativamente piccola, trovata per questo corpo, sarebbe dovuta alla presenza di un ossidrile, rafforzato dagli altri gruppi negativi contenuti nella molecola. In favore di questa sup-

posizione parla anche il fatto generale trovato da Ciamician e me ([1]), e che cioè nella reazione dell' acido nitrico sui derivati bromurati del tiofene, pur mantenendosi inalterata la catena degli atomi di carbonio, l'ossigeno va a sostituire lo zolfo.

In questo modo dal tetrabromotiofene si passa all' anidride bibromomaleica, e dal β-metiltribromotiofene si ha l'anidride bromocitraconica :

```
Br——Br             Br==Br
Br    Br   ——▷    CO    CO
   S                  O

CH3——Br            CH3==Br
Br    Br   ——▷    CO    CO
   S                  O
```

E perciò non è inverosimile ammettere, che anche nell' azione dell' acido nitrico sopra l' α-metiltribromotiofene succeda qualcosa di analogo :

```
Br——Br               Br==Br
CH3    Br  ——▷   (OH)
   S             CH3      CO
                       O
```

Questo esempio dimostra in modo evidente di quale aiuto possa essere la determinazione della conducibilità elettrica nello stabilire la costituzione delle sostanze organiche.

Per graduale ossidazione dell'isapiolo,

$$C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) . C_3H_5 ,$$

Ciamician e Silber ottennero due acidi, l'acido apiolico ([2]) e l'acido apionchetonico ([3]).

([1]) Gazz. chim. 21, II, pag. 109.
([2]) Gazz. chim. XVIII, pag. 136.
([3]) Gazz. chim. XX, 550.

22. Acido apiolico $C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) . COOH$.

Ho trovato questo acido nella collezione di questo laboratorio e l' ho purificato dall' alcool. Si presentava in cristallini bianchi, che fondevano a 175^0, conformemente a quanto hanno trovato gli autori citati.

$$\mu\infty = 352$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
1320	97,49	27,69	0,00803

$$K = 0{,}00803 \;.$$

L' acido apiolico è poco energico e la sua costante è di poco superiore a quella dell'acido benzoico ($K = 0{,}0060$). Si accosta molto all'acido metilsalicilico, $C_6H_4(OCH_3)COOH$), ($K = 0{,}00815$). È probabile assai che anche nell'acido apiolico un metossile si trovi in posizione *orto* rispetto al carbossile.

23. Acido apionchetonico $C_6H(OCH_3)(O_2CH_2) . CO . COOH$.

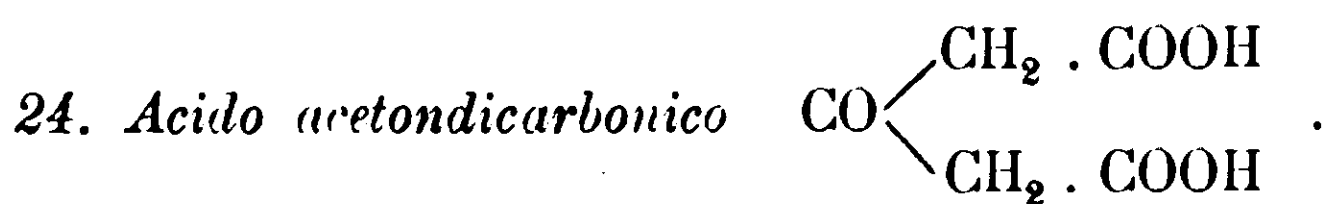
Anche quest'acido esisteva nella collezione di questo laboratorio e l' ottenni purissimo per ripetute cristallizzazioni dall' alcool. Si scomponeva fra 160^0 e 172^0 come trovarono i citati autori.

$$\mu\infty = 351$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
91,24	278,75	79,42	3,35
182,48	307,40	87,58	3,38
364,96	326,22	92,94	3,35
729,92	335,34	95,54	—

$$K = 3{,}35 \;.$$

È un acido molto forte in causa della prossimità del gruppo carbonilico al carbossile; la sua costante è oltre 400 volte maggiore di quella dell'acido apiolico.

24. Acido acetondicarbonico $CO\langle\begin{matrix} CH_2 . COOH \\ CH_2 . COOH \end{matrix}$.

Quest' acido interessante l' ottenni seguendo le indicazioni date

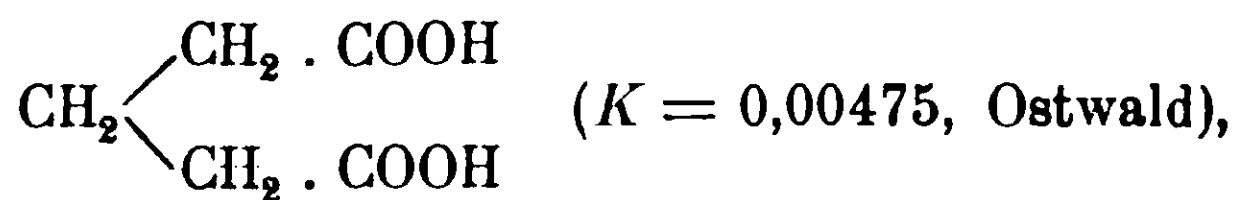
da Pechmann [1] per azione dell'acido solforico concentrato sopra l'acido citrico secco. Il prodotto della reazione venne lavato accuratamente con acqua, che ne scioglie gran parte, e quindi seccato nel vuoto. Per lo scopo delle misure ho trovato conveniente purificarlo disciogliendolo nell'acetone leggermente riscaldato, e quindi precipitarlo con cloroformio in cui è quasi insolubile. Ripetuta molte volte questa operazione, si ottiene l'acido in aghi bianchissimi e perfettamente puro. Fonde a 135^0, come il prodotto di Pechmann.

$$\mu\infty = 354$$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
21,46	43,12	12,18	0,0787
42,92	59.17	16,71	0,0781
85,84	79,43	22,43	0,0756
171,68	105,91	29,91	0,0743
343,36	138,89	39,23	0,0737
686,72	172,23	48,65	0,0671

$$K = 0{,}079 \quad .$$

E un acido abbastanza forte. La sua costante però va diminuendo notevolmente con l'aumentare della diluizione, ciò che è dovuto alla grandissima alterabilità di questa sostanza in soluzione acquosa, come Pechmann stesso ha fatto osservare : quest' acido si scinde facilmente in acetone ed anidride carbonica. Durante la misura infatti, sugli elettrodi, si vedono svolgere bollicine gassose. La sostituzione di due atomi d'idrogeno nell'acido glutarico,

$$CH_2 \begin{cases} CH_2 \, . \, COOH \\ CH_2 \, . \, COOH \end{cases} \qquad (K = 0{,}00475, \text{ Ostwald}),$$

con un atomo di ossigeno ne ha aumentata la costante di oltre 15 volte.

Mi propongo di continuare lo studio della conducibilità elettrica degli acidi pirrolcarbonici ed indolcarbonici.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università; 9 aprile 1892.

[1] L. Annalen **261**, 151.

Idrato e sali di metilfenilmercuriammonio;

nota di L. PESCI.

(*Giunta l' 11 giugno 1892*).

La metilanilina reagisce coli' acetato mercurico e produce una sostanza ben cristallizzata la quale rappresenta l' acetato di un metallammonio e precisamente del *metilfenilmercuriammonio.* Questo acetato trattato con potassa caustica genera il corrispondente idrato di metilfenilmercuriammonio.

Descriverò questa nuova base e quelli fra i suoi sali che ho preparati.

Idrato di metilfenilmercuriammonio $CH^3C^6H^5HgNOH$, H^2O.

L'acetato di questo ammonio, finamente diviso, sospeso nell'acqua, trattato con potassa caustica si trasforma in una massa cristallina composta di laminette scolorite dotate di splendore madreperlaceo. Il prodotto seccato all' aria contiene acqua di cristallizzazione che perde completamente stando sopra l'acido solforico.
Gr. 1,6901 di sostanza diminuirono di gr. 0,091.

	calcolato per $CH^3C^6H^5HgNOH$, H^2O	trovato
Acqua	5,28	5,38

Il prodotto così deacquificato fu analizzato:

I. gr. 0,3837 di sostanza fornirono gr. 0,2768 di HgS.

II. gr. 0,4778 di sostanza fornirono gr. 0,4584 di CO^2 e gr. 0,1162 di H^2O.

III. gr. 0,5552 di sostanza fornirono cc. 22,6 di azoto, $B = 752^{mm}$; $t = 26^0$.

	calcolato per $CH^3C^6H^5HgNOH$	trovato I.	II.	III.
Hg	61,92	62,19	—	—
C	26,01	—	26,17	—
H	2,79	—	2,70	—
N	4,33	—	—	4,47

L'idrato di metilfenilmercuriammonio possiede reazione alcalina gagliarda e sapore lievemente caustico. È poco solubile nell'acqua fredda: l'acqua bollente lo decompone. Si scioglie con facilità nell'alcool. È insolubile nell'etere. Quando contiene acqua di cristallizzazione fonde a 118° in un liquido limpido, leggermente giallo, il quale a 120° si decompone. Quando fu seccato sopra l'acido solforico, inverdisce verso 70°; fonde, decomponendosi, verso 120°. Reagisce cogli acidi generando sali dotati in generale di poca stabilità. Questi sali sono facilmente decomposti per opera dell'idrogeno solforato e producono solfuro di mercurio e sali di metilanilina.

Acetato $CH^3C^6H^5HgNC^2H^3O^2$:

Ad una soluzione concentrata di acetato di mercurio nell'alcool di 50 cent., si aggiunse una soluzione parimenti alcoolica di metilanilina, impiegando le due sostanze nel rapporto di una molecola di acetato per due di metilanilina. Si separò una sostanza bianca, leggera, cristallizzata in lamine scolorite, trasparenti, brillanti, le quali furono seccate sopra l'acido solforico ed analizzate.

I. gr. 0,6097 di sostanza fornirono gr. 0,3842 di HgS.

II. gr. 0,4006 di sostanza fornirono gr. 0,4292 di CO^2 e gr. 0,1115 di H^2O.

III. gr. 0,3703 di sostanza fornirono cc. 12,5 di azoto, $B = 760^{mm}$; $t = 21^0$.

	calcolato per $CH^3C^6H^5HgNC^2H^3O^2$	trovato I.	II.	III.
Hg	54,79	54,32	—	—
C	29,59	—	29,22	—
H	3,01	—	3,09	—
N	3,84	—	—	3,84

Questo sale è insolubile nell'acqua fredda: dall'acqua bollente è decomposto. Si scioglie bene nell'alcool a caldo e per raffreddamento se ne separa ben cristallizzato. Non si scioglie nell'etere. È facilmente sciolto dall'acido acetico concentrato o diluito. Fonde con decomposizione a 149°.

Cloruro $CH^3C^6H^5HgNCl$.

Fu ottenuto aggiungendo una soluzione diluita di cloruro di potassio ad una soluzione parimenti diluita di acetato nell' acido acetico.

È in forma di polvere amorfa di colore giallo-chiaro, insolubile nell' acqua e nell' alcool. Per azione della luce assume un coloramento verdastro. Si decompone a 108° assumendo un bel coloramento violetto.

Gr. 0,2454 di sostanza stemperati nell'acqua e decomposti mediante idrogeno solforato, fornirono gr. 0,1572 di HgS. Nel liquido filtrato da questo solfuro si fece passare una corrente di idrogeno allo scopo di scacciarne tutto l'acido solfidrico e si determinò poi il cloro seguendo il metodo di Volhard: se ne riscontrarono gr. 0,0264.

	Calcolato per $CH^3C^6H^5HgNCl$	trovato
Hg	58,57	58,74
Cl	10,40	10,76

Bromuro $CH^3C^6H^5HgNBr$

Fu preparato operando analogamento a quanto fu detto per il cloruro.

È una polvere amorfa gialla, insolubile nell'acqua e nell'alcool. Alla luce prende un coloramento verdastro. Fonde, decomponendosi, a 120° trasformandosi in una sostanza dotata di colore violetto.

Gr. 0,2038 di sostanza fornirono gr. 0,123 di HgS. Nel liquido dal quale si separò questo solfuro si riscontrarono gr. 0,0432 di Br.

	calcolato per $CH^3C^6H^5HgNBr$	trovato
Hg	51,81	52,03
Br	20,73	21,20

Azotato $CH^3C^6H^5HgNNO^3 + NHO^3$

Trattando l'idrato di metilfenilmercuriammonio, stemperato nell' acqua, con acido nitrico diluito, si ottiene un liquido limpido scolorito, dal quale per effetto di un forte eccesso di acido si separa il composto sopraindicato, in forma di brillanti lamine esagonali, scolorite. Questo sale fu ottenuto anche stemperando l'acetato nell' acqua ed aggiungendo una forte quantità di acido nitrico.

Si scioglie, alla temperatura ordinaria, abbondantemente nell'acqua alla quale comunica reazione acida gagliarda; la soluzione si altera rapidamente intorbidandosi e deponendo una sostanza fioccosa-gialla: la stessa soluzione alla temperatura del bagnomaria assumo un coloramento azzurro. L'alcool produce decomposizione. Alla luce si tinge di giallo-verdastro. Si decompone istantaneamente a 150^0 circa con proiezione di prodotti bruni. Fu seccato sopra l'acido solforico ed analizzato.

I. gr. 0,2419 di sostanza, sciolti nell'acqua, e trattati con idrogeno solforato, fornirono gr. 0,1296 di HgS. Il liquido separato da questo solfuro fu diviso in due parti. Nell'una parte si determinò l'acido azotico libero mediante soda caustica $\frac{N}{10}$, adoperando come indicatore l' eliantina. Neil' altra parte si determinò il totale di acido nitrico, cioè tanto quello libero quanto quello salificato, impiegando la stessa soluzione di soda ed applicando come indicatore la fenolftaleina [1]. L' acido libero fu trovato corrispondente a gr. 0,0292 di N^2O^5 per tutta la sostanza impiegata: l'acido totale fu trovato corrispondente a gr. 0,0616 di N^2O^5.

II. gr. 0,4485 di sostanza fornirono gr. 0,3182 di CO^2 e gr. 0,1022 di H^2O.

	calcolato per $CH^3C^6H^5HgNNO^3NO^3H$		trovato I.	II.
Hg		46,60	46,19	—
C		19,46	—	19,35
H		2,09	—	2,53
N^2O^5 non combinata	12,5	—	12,07	—
		25,00	25,47	—
„ combinata	12,5	—	—	—

(1) L'eliantina è sensibile alla metilanilina; la fenolftaleina è invece insen-

Solfato acido $CH^3C^6H^5HgNHSO^4$, H^2O .

L' idrato di metilfenilmercuriammonio si scioglie in un eccesso di acido solforico diluito. La soluzione stando a sè depone dei corti prismi microscopici, scoloriti, trasparenti i quali, seccati sopra l'acido solforico, non cangiano di aspetto.

Questo composto è solubile nell'acqua alla quale comunica forte reazione acida. Si scompone a 130° trasformandosi in una materia bruna. Alla luce si altera lentamente assumendo un colore grigio verdastro.

Si analizzò il prodotto seccato sopra l'acido solforico.

I. gr. 0,3416 di sostanza sciolti nell'acqua e trattati con idrogeno solforato fornirono gr. 0,1877 di HgS. Dal liquido filtrato da questo solfuro si ottennero gr. 0,1911 di $SBaO^4$.

II. gr. 0,4742 di sostanza fornirono gr. 0,2622 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro fu diviso in due porzioni : nell' una si determinò la parte dell' acido solforico non salificato mediante soda caustica $\frac{N}{10}$ ed impiegando come indicatore l'eliantina ; nell' altra porzione si determinò l' acido solforico totale mediante la stessa soluzione di soda ed impiegando come indicatore la fenolftaleina. La parte dell' acido non salificata fu trovata corrispondente per tutta la sostanza, a gr. 0,0462 di SO^3 il totale dell'acido fu trovato corrispondente a gr. 0,0912 di SO^3 (1).

	calcolato per $CH^3C^6H^5HgNHSO^4$, H^2O		trovato I.	trovato II.
Hg		47,51	47,37	47,67
SO^3 non combinata	9,5	—	—	9,74
		19,00	19,21	19,23
" combinata	9,5	—	—	—

Parma. R. Università. Maggio 1892.

sibilo. Perciò questo indicatore potè servire alla descritta determinazione; l' indicatore stesso, difatti in presenza di un sale di metilanilina non arrossa per opera della soda caustica se non quando tutta la metilanilina è stata spostata e la soda si trova in eccesso.

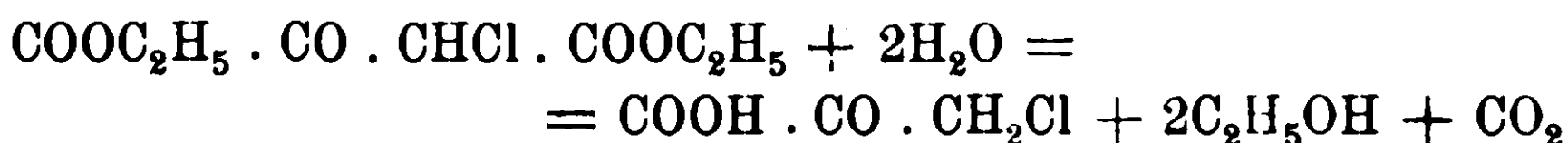
(1) Indico come " non combinata " l' SO^3 corrispondente alla parte di acido solforico non salificata e come " combinata " quella che corrisponde alla parte salificata.

Sulla scissione degli eteri di alcuni acidi cloro-β-chetonici mediante l'acido solforico diluito;

di A. PERATONER.

(*Giunta il 31 maggio 1892*). [1]

In un precedente lavoro [2] accennai che per l'azione prolungata dell'ossicloruro di carbonio sul sale ramico dell' etere ossalacetico ottenni un corpo clorurato, il quale, dopo ebollizione con acido solforico diluito e susseguente trattamento con fenilidrazina forniva un idrazone corrispondente ad un acido piruvico monoclorurato. Cercai in seguito di ottenere questo acido clorurato in maggiore quantità dovendosi esso prestare senza dubbio a una serie di sintesi interessanti; e poichè nelle esperienze col fosgene sopracitate il rendimento in prodotto era talmente piccolo da non permettere uno studio più minuto, preparai dapprima l'etere cloro-ossalacetico coll'intenzione di ricavarne, per scissione chetonica, l' acido cloropiruvico secondo lo schema:

$$COOC_2H_5 \, . \, CO \, . \, CHCl \, . \, COOC_2H_5 + 2H_2O =$$
$$= COOH \, . \, CO \, . \, CH_2Cl + 2C_2H_5OH + CO_2$$

Per quanto abbia però tentato non sono riuscito finora ad avere per questa via il prodotto desiderato o il suo idrazone. Lo studio della reazione fra acido solforico ed etere cloro-ossalacetico estesa anche agli eteri cloro-acetacetico e cloro-benzoilacetico , mi diede però dei risultati che offrono un certo interesse e che comunico nella presente nota.

Etere cloro-ossalacetico $CO_2C_2H_5 \, . \, CO \, . \, CHCl \, . \, CO_2C_2H_5$. Nell' idea che il cloro libero potesse reagire sull' etere rami-ossalacetico in modo simile a quello contenuto nel fosgene seguii dapprima a un dipresso le indicazioni date da Schonbrodt [3] per la prepa-

[1] Questa nota venne presentata alla direzione della Gazzetta il 9 dicembre 1891, ma ne fu ritardata la pubblicazione per potervi comprendere l'esperienza coll'etere cloracetacetico di pag. 41.

[2] Gazz. chim. **21**, I, 289.

[3] Annalen **253**, 171.

razione dell' etere cloro-acetacetico. Feci passare una corrente di cloro secco per una poltiglia fluida e fredda di cloroformio ed etere rami-ossalacetico fino a che il colore verde non fosse scomparso; filtrai, lavai con etere il precipitato e dopo avere agitata la soluzione con carbonato sodico ed avere scacciato i solventi, distillai nel vuoto il residuo raccogliendo ciò che passava fra 160-170°. Il rendimento non era molto buono, il prodotto conteneva eccesso di cloro e non forniva per l'azione dell' acido solforico acido cloropiruvico; percui preferii il metodo del cloruro di solforile che dà quantità teorica di prodotto più facilmente purificabile.

In ogni preparazione facevo gocciolare lentamente sopra gr. 20 di etere ossalacetico (1 mol.), gr. 15 di cloruro di solforile (1 mol.), e, finita la reazione, scacciava dal liquido ancora caldo la massima parte dell' acido cloridrico e dell' anidride solforosa con una corrente di aria secca. Distillai quindi subito nel vuoto innalzando lentamente la temperatura del bagno ad olio, finchè fosse passata una piccola quantità di etere ossalacetico inalterato (verso 130-140°) e portai indi rapidamente a 180-190°. L' etere clorossalacetico distilla allora presto fra 160-170° (Pressione 120^{mm}) senza decomporsi notevolmente. Ridistillato passa, appena colorato in giallognolo, attorno i 165°, pressione 120 mm.; ma non si riesce neppure col rapido riscaldamento ad evitare la parziale decomposizione che già viene indicata dal manometro.

Conviene adoperare subito il prodotto, poichè col riposo elimina quantità non indifferenti di acido cloridrico, anche quando è conservato nel vuoto.

Infatti all'analisi:

I. gr. 0,2736 di sostanza bollente a 165° (Pressione 120 mm.) fornirono gr. 0,1801 di AgCl e gr. 0,0010 di Ag metallico.

II. gr. 0,3347 della stessa sostanza, rimasta 48 ore nel vuoto sopra idrato potassico, diedero gr. 0,1998 di cloruro di argento e gr. 0,0020 di argento metallico.

Cioè su cento parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_8H_{11}O_5Cl$
Cl	16,37	14,97	15,90

Azione dell'acido solforico diluito. Grammi 30 di etere clorossalacetico preparato di fresco vennero fatti ricadere per un'ora circa con 150 cc. di acido solforico diluito (1 : 5). La quantità di anidride carbonica svoltasi durante l' ebollizione era piccola. Filtrai indi due volte per filtro bagnato e saggiai una parte del liquido con fenilidrazina : dopo alcune ore si depositò da questa soluzione piccolissima quantità di un precipitato colore giallo intenso, amorfo, frammisto a resina. Questa sostanza, difficilmente solubile nei solventi, non conteneva cloro e per il momento non ne continuai lo studio. Non potei isolare traccia dell'idrazone dell'acido cloropiruvico , fus. a 199-200°. Adoperai in seguito, per la scissione, acido solforico di varie diluizioni senza che i risultati fossero migliori.

Aggiunsi allora al rimanente del liquido primitivo soluzione di idrato baritico, eliminai l' eccesso di barite con acido carbonico, filtrai la soluzione ancora calda ed operai separatamente sul precipitato e sul liquido.

Precipitato. Fu trattato con acido cloridrico diluito e la soluzione, dopo filtrazione , alcalinizzata leggermente con ammoniaca , che ingenerò un precipitato cristallino.

L'analisi dimostrò che trattavasi di ossalato.

Infatti :

Gr. 0,2143 di sostanza, fornirono gr. 0,2058 di $BaSO_4$.

Cioè per 100 parti :

	trovato	calcolato per $BaC_2O_4 . H_2O$
Bario	56,46	56,38

Liquido. Il liquido neutro portato a piccolo volume a b. m., pel raffreddamento lasciò depositare dei cristalli che furono lavati con acqua fredda, essiccati all'aria e sottoposti all'analisi.

I. gr. 0,3112 di sostanza fornirono gr. 0,2005 di solfato baritico.

II. gr. 0,1674 di sostanza diedero gr. 0,1330 di AgCl.

E per 100 parti :

	trovato	calcolato per $BaC_4H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$
Ba	37,88	38,05
Cl	19,65	19,72

Aggiungendo alle acque madri soluzione di nitrato di argento

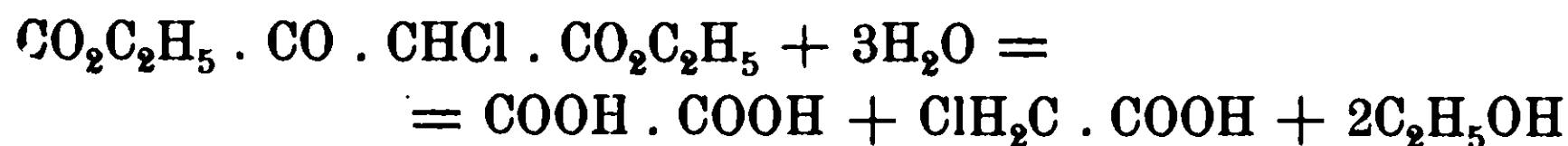
si formò un precipitato bianco che venne raccolto e lasciato per più giorni nel vuoto. Riscaldato verso 120° esplodeva, cosicchè per la determinazione dell'argento lo lasciai digerire a caldo con acido cloridrico e pesai il cloruro formato.

Gr. 0,2228 di sostanza disseccata nel vuoto diedero gr. 0,1581 di cloruro argentico.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per $AgC_2H_2ClO_2$
Ag	53,41	53,59

Da queste esperienze risulta che nell'azione dell' acido solforico sull'etere clorossalacetico si formano acido ossalico ed acido monocloracetico e che dunque questo etere subisce la sola scissione acida secondo l'equazione:

$$CO_2C_2H_5 . CO . CHCl . CO_2C_2H_5 + 3H_2O =$$
$$= COOH . COOH + ClH_2C . COOH + 2C_2H_5OH$$

Di fronte a questi risultati non è più sostenibile la supposizione altra volta da me fatta, che cioè l' acido cloropiruvico provenga, per scissione chetonica, dall' etere cloroossalacetico formatosi per azione dell' ossicloruro di carbonio sopra l' etere ramiossalacetico. Potrebbe darsi che il cloro dell' ossicloruro produca allo stato nascente già una scissione nella molecola dell' etere ossalacetico. In ogni caso occorrerebbe istituire in questo senso nuove esperienze che per il momento non posso intraprendere visto il rendimento minimo di prodotto clorurato nella reazione coll'ossicloruro ed il prezzo relativamente elevato dell'etere ossalacetico.

Scissione dell'etere cloroacetacetico. La formazione del dicloroacetone dall'etere acetacetico biclorurato per opera degli acidi diluiti (1) faceva prevedere che anche l' etere monoclorurato avrebbe in simili condizioni subìto la scissione chetonica. Ed infatti riscaldando per un'ora a ricadere l'etere cloroacetacetico (p. eb. 193-195°) con acido solforico 1 : 5, si svolge molto acido carbonico; distillando indi la soluzione passa prima, assieme ad un po' di alcool, il mo-

(1) Annalen **186**, 232.

nccloroacetone perfettamente incolore. Esso fu identificato per l'analisi e le sue proprietà, per il suo composto cristallino col bisolfito sodico (1) e per la colorazione rossa che fornisce con un eccesso di potassa. In una seconda operazione alcalinizzai leggermente il liquido acido prima di sottoporlo a distillazione, ma non potei rintracciare nessun acido organico nel liquido alcalino. In queste condizioni quindi l'etere cloroacetacetico subisce solamente la scissione chetonica.

Però un campione dello stesso etere (circa 5 gr.), rimasto per caso in un palloncino mal turato con sughero, andava lentamente evaporandosi lasciando depositare alcuni cristalli. Dopo 7 a 8 mesi il liquido era completamente sparito e sulle pareti del palloncino rimase una discreta quantità di sostanza cristallina che in capo a pochi giorni si liquefece di nuovo. Questa sostanza solubile nell'acqua, tenuta per lungo tempo nel vuoto sopra acido solforico e idrato potassico ridivenne solida; fu spremuta fortemente ed analizzata. Essa venne riconosciuta per acido monocloracetico di cui aveva la composizione, il punto di fusione a 60^0, e tutte le altre proprietà.

Infatti:

Gr. 0,1451 di sostanza diedero gr. 0,2216 di cloruro argentico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_2H_3O_2Cl$
Cl	37,31	37,57

Nelle condizioni suindicate adunque una piccola parte dell'etere cloroacetacetico subisce la scissione acida, forse per l'azione lenta dell'umidità e di un po' di acido cloridrico che sempre dall' etere cloroacetacetico si svolge e la cui presenza si può facilmente dimostrare.

Scissione dell'etere cloro-benzoilacetico. L'etere cloro-benzoilacetico, $C_6H_5 . CO . CHCl . CO_2C_2H_5$, occorrente per queste esperienze fu preparato facendo gocciolare sopra gr. 20 di etere benzoilacetico gr. 14 di cloruro di solforile e riscaldando leggermente prima e

(1) Berichte VI, 320.

dopo la reazione. Scacciai con corrente di CO_2 secca i gas ancora disciolti e distillai indi nel vuoto separando una piccola porzione che alla pressione di 40 mm. passava sotto i 175^0. L' etere clorobenzoilacetico puro distilla a 185-190^0 sotto la pressione di 20 mm.; a 191-195^0 colla pressione di 40 mm. È un liquido appena colorato, con odore pungente, che rammenta quello dell' etere benzoilacetico; è un prodotto discretamente stabile e solo quando viene riscaldato a temperatura elevata elimina acido cloridrico.

All'analisi :

Gr. 0,5446 di sostanza, col metodo della calce, consumarono cc. 20,4 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato di argento, corrispondenti a gr. 0,0852 di cloro.

Cioè per cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}O_3Cl$
Cl	15,63	15,65

Gr. 20 di etere clorobenzoilacetico si lasciarono ricadere per 1 ora con acido solforico 1 : 5 ; distillando indi col vapore d' acqua venne trasportato un olio pesante che ben presto si solidificò. La massa cristallina, spremuta e ricristallizzata dall' alcool diluito fu identificata coll' ω-cloroacetofenone $C_6H_5 . CO . CH_2Cl$; fondeva infatti a 57-58^0, possedeva l' odore caratteristico irritante e all' analisi diede :

Gr. 0,1463 di sostanza consumarono cc. 9,97 di soluzione $\frac{N}{10}$ di nitrato argentico, corrispondenti a 0,0338 di cloro.

E in cento parti :

	trovato	calcolato per C_8H_7OCl
Cl	23,10	22,99

Il distillato acquoso da cui erasi separato il cloroacetofenone venne reso leggermente alcalino e portato a piccolo volume, indi acidificato con acido cloridrico. Si poterono raccogliere alcuni fiocchi di sostanza solida che aveva tutto l' aspetto dell'acido benzoico e fondeva, dopo sublimazione, a 116-117^0. Se questo acido proveniva

dall'etere clorobenzoilacetico per scissione acida, dovevasi pure potere rintracciare l'acido monocloracetico. Alcuni tentativi fallirono finchè non operai nel modo seguente.

Misi a ricadere 40 gr. di etere clorobenzoilacetico con acido solforico più diluito (1 : 10) e connessi il refrigerante con un apparecchino Geissler a potassa. Condussi indi il riscaldamento in modo da lasciare sviluppare l'anidride carbonica con regolarità. Quando non si svolse più gas assorbibile, sospesi l' operazione, raffreddai il liquido, aggiunsi ancora dell'acqua ed estrassi con etere. Dalla soluzione eterea con soluzione di carbonato sodico fu ricavato un po' di acido benzoico.

Il liquido acquoso, dopo averne scacciato l'etere, venne aggiunto di barite caustica, liberato dall'eccesso di questa con CO_2, filtrato e concentrato a piccolissimo volume. Ebbi per raffreddamento il cloroacetato baritico cristallizzato, ma in piccola quantità. Lavato ed essiccato all'aria diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2416 di sostanza diedero gr. 0,1904 di cloruro argentico.

Cioè per 100 parti:

	trovato	calcolato per $BaC_4H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$
Cl	19,50	19,72

Da quanto ho sopra esposto risulta anzitutto che, mentre la scissione chetonica degli eteri β-chetonici non alogenati, per azione degli acidi diluiti, è la regola, quella dei corrispondenti composti clorurati non è un fatto costante: l' etere cloro-ossalacetico non la subisce affatto, il cloroacetacetico solo eccezionalmente, in condizioni speciali ed in piccola quantità e l'etere cloro-benzoilacetico si comporta in modo intermedio decomponendosi contemporaneamente secondo la scissione acida e chetonica prevalendo però quest'ultima. L'esperienza coll'etere cloro-ossalacetico trova del resto un appoggio in quelle di W. Wislicenus [1] che invano tentò di ottenere dall'etere bibromo-ossalacetico composti chetonici bromurati con molecola più semplice.

È dunque chiaro che l'alogeno entrando nella molecola di questi

[1] Berichte [illegible], 2912.

eteri ostacola in un certo modo la formazione del chetone e tende invece a tenere riunito l' atomo di carbonio, a cui è legato, col carbossile vicino. A me sembra che ciò si potrebbe facilmente spiegare tenendo conto dei differenti valori elettrici dei gruppi atomici contenuti nelle molecole di questi eteri alogenati. I tre composti studiati differiscono fra di loro solamente per la presenza dei gruppi

$$CH_3 \qquad COOC_2H_5 \qquad C_6H_5$$

uniti al residuo $—CO . CHCl . COOC_2H_5$. Fra essi, come è noto, il metile funziona sempre da elettropositivo, il carbossile da elettronegativo; il fenile invece gode di proprietà elettronegative pur avvicinandosi nel suo comportamento ai radicali alcoolici alifatici. L' alogeno, elemento fortemente elettronegativo, dovrà esercitare sopra questi tre gruppi una azione differente, di attrazione o repulsione, a seconda il loro valore elettrico, d'onde il diverso comportamento degli eteri cloro-acetil- e cloro-ossalil-acetico e quello intermedio del cloro-benzoilacetico.

Palermo. Istituto chimico della R. Università.

Intorno all'azione degli alcali caustici sul gruppo biossimetilenico contenuto nell'isosafrolo;

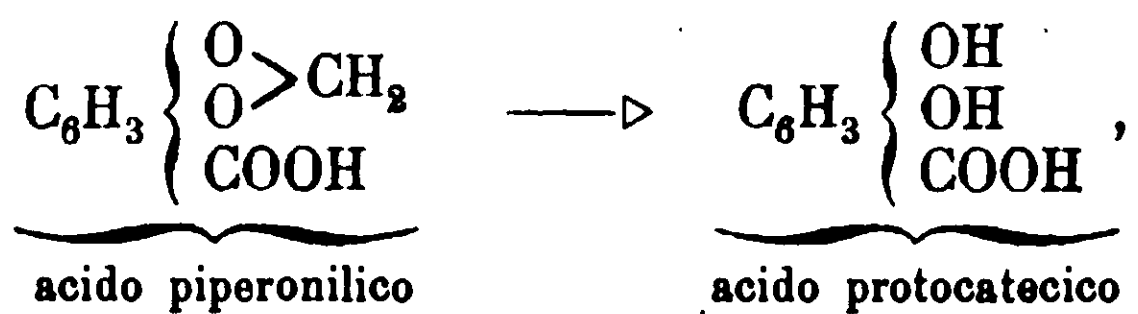
memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 16 giugno 1892*).

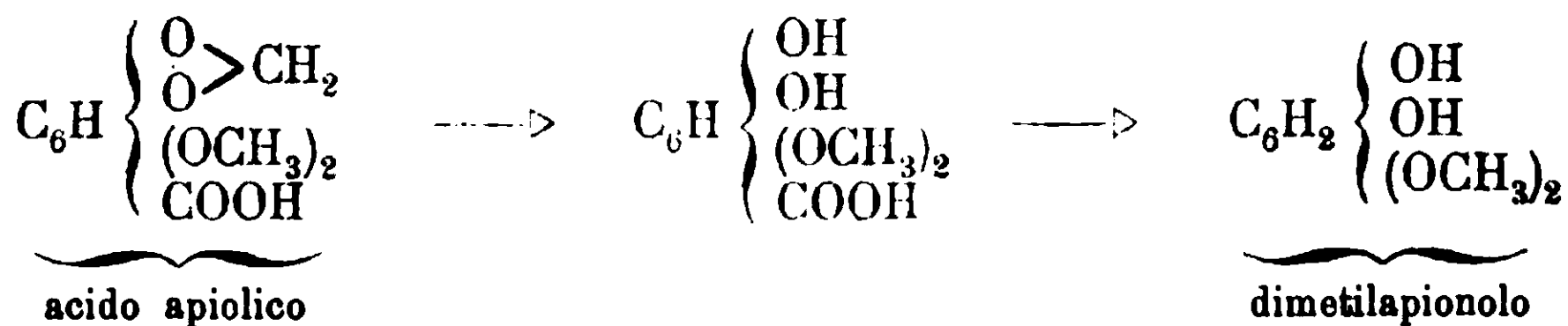
In questi ultimi anni abbiamo avuto più volte occasione di studiare il comportamento con gli alcali del gruppo biossimetilenico, che frequentemente si riscontra nei composti organici naturali. Questa forma di etere ha nei differenti corpi, in cui è contenuta. un contegno così diverso, che non è per ora possibile esprimerlo con una regola generale. Si può dire soltanto, che l' ossimetilene è in genere meno resistente all' azione degli acidi e degli alcali dell' ossimetile. L' acido jodidrico lo scinde facilmente, ma non si sa esattamente in che modo avvenga lo sdoppiamento. Facendo

ad es. agire quest' acido nell' apparecchio di Zeisel, che serve al dosamento dell'ossimetile, sull'acido piperonilico, si ottiene l'acido protocatecico, ma nella soluzione alcoolica di nitrato di argento non si forma nessun precipitato. Ciò conferma il fatto da noi ([1]) e da altri ([2]) osservato, che la presenza del biossimetilene non influisce sulla determinazione dell' ossimetile col metodo di Zeisel, ma non spiega in che modo il metilene venga eliminato.

La reazione indicata dalle seguenti formolo:

$$\underbrace{C_6H_3\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>CH_2 \\ COOH\right.}_{\text{acido piperonilico}} \longrightarrow \underbrace{C_6H_3\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ COOH\end{matrix}\right.}_{\text{acido protocatecico}},$$

potrebbe compiersi, secondo Fittig e Remsen ([3]), semplicemente con separazione di carbonio allo stato libero.

Gli alcali saponificano in genere più facilmente l' ossimetilene dell' ossimetile. La potassa caustica fondente elimina tanto il metile che il metilene, perchè ad es., in questo modo si ottiene l' acido protocatecico tanto dall' acido veratrico ([4]) che dall' acido piperonilico ([5]). La potassa alcoolica ha invece un' azione elettiva: in molti casi saponifica soltanto il gruppo biossimetilenico, rispettando l'ossimetile. L' acido piperonilico dà in questo modo ugualmente l' acido protocatecico, ma l' acido apiolico viene scomposto soltanto parzialmente:

$$\underbrace{C_6H\left\{\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!>CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ COOH\right.}_{\text{acido apiolico}} \longrightarrow C_6H\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ (OCH_3)_2 \\ COOH\end{matrix}\right. \longrightarrow \underbrace{C_6H_2\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ (OCH_3)_2\end{matrix}\right.}_{\text{dimetilapionolo}}$$

dando un acido, da cui abbiamo ottenuto il dimetilapionolo ([6]).

([1]) Gazz. chim. **18**, pag. 405 e **21**, II. pag. 488.
([2]) F. W. Semmler Ber. Ber. **24**, pag. 3818.
([3]) Liebigs Annalen **159**, pag. 139.
([4]) W. Körner, Gazz. chim. **6**, pag. 144.
([5]) In seguito alle nostre esperienze descritte ultimamente.
([6]) Gazz. chim. **19**, pag. 113 e **21**, pag. 168.

La presente ricerca venne istituita allo scopo di servire da complemento e di conferma ai nostri studi sulle materie contenute nelle corteccie di *Coto*. Avendo supposto la presenza dell' ossimetilene nella protocotoina ed avendo trovato, che in questo caso la reazione non avveniva nel modo previsto, abbiamo creduto necessario ricorrere a qualche altra sostanza di nota costituzione, che contenesse l'ossimetilene, per vedere se l' azione della potassa alcoolica conduceva ad analoghi resultati.

Abbiamo scelto come termine di confronto l' isosafrolo, ma a nostra sorpresa l' esperienza ha dimostrato, che in questo corpo l' ossimetilene ha un contegno diverso da quello, che si osserva nell'acido apiolico e piperonilico e nella protocotoina.

La ricerca non ha perciò servito allo scopo pel quale venne intrapresa, pure crediamo utile riportare quì i resultati ottenuti, perchè illustrano il carattere chimico dell' ossimetilene, sebbene non siano sufficienti ad esaurire del tutto l'argomento.

La protocotoina e la metilprotocotoina, ossia gli eteri dimetilico e trimetilico della piperonoilfloroglucina danno per azione della potassa in soluzione di alcool metilico, come abbiamo dimostrato ultimamente (1), prodotti in cui il metilene è rimpiazzato da un gruppo metilico:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ (OCH_3)_2 \end{array} \right. \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \right. ,$$

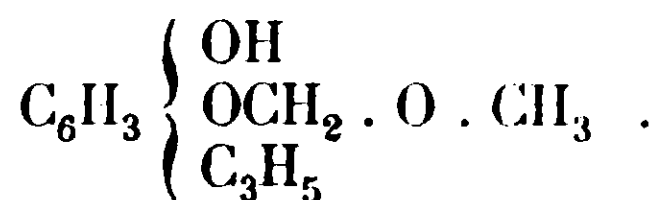
etere dimetilico della piperonoilfloroglucina — etere dimetilico della vanilloilfloroglucina

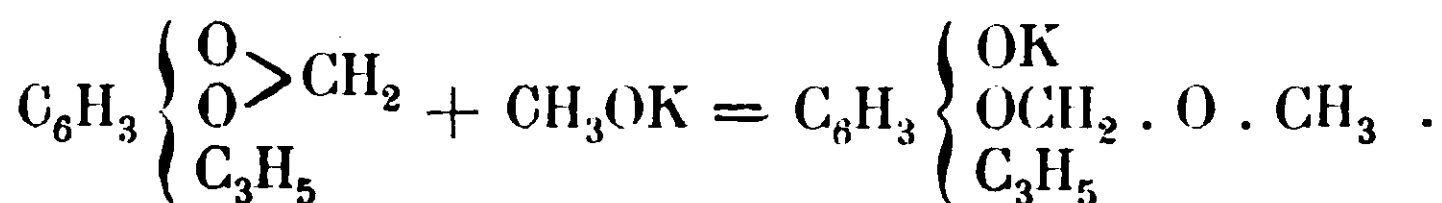
$$C_6H_2 \left\{ (OCH_3)_3 \right. \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right\rangle CH_2 \longrightarrow C_6H_2 \left\{ (OCH_3)_3 \right. \cdot CO \cdot C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \right. .$$

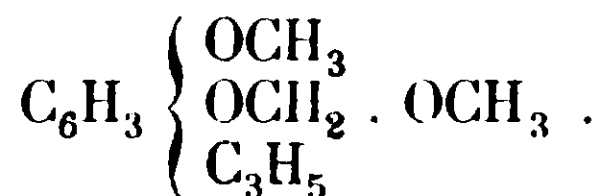
etere trimetilico della piperonoilfloroglucina — etere trimetilico della vanilloilfloroglucina

(1) Memoria della R. Accademia di Bologna, Serie V, vol. 2°, pag. 401. — Gazz. chim. 22, I, fasc. 6°.

Sull'isosafrolo la potassa, in soluzione di alcool metilico, ha invece un'azione diversa e noi crediamo probabile, che si formi un composto della seguente costituzione:

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_2 \,.\, O \,.\, CH_3 \\ C_3H_5 \end{cases} .$$

La trasformazione dell'isosafrolo sarebbe in questo caso da interpretarsi nel seguente modo, supponendo che la soluzione di potassa in alcool metilico agisca come metilato potassico:

$$C_6H_3 \begin{cases} \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > CH_2 \\ C_3H_5 \end{cases} + CH_3OK = C_6H_3 \begin{cases} OK \\ OCH_2 \,.\, O \,.\, CH_3 \\ C_3H_5 \end{cases} .$$

Si ottiene realmente un composto di natura fenica, il quale è eterificabile, convertendosi per azione del joduro metilico in un corpo neutro, a cui si potrebbe attribuire la seguente formola:

$$C_6H_3 \begin{cases} OCH_3 \\ OCH_2 \,.\, OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases} .$$

Lo ripetiamo, con le esperienze descritto in questa Memoria, noi non intendiamo avere dimostrato in modo assoluto l'esistenza di questi corpi, ci sembra soltanto, che, in tal modo, si possa tentare di dare una soddisfacente spiegazione dei fatti da noi osservati. Siccome questi studi, come s'è detto, erano stati fatti con altra intenzione, non abbiamo avuto agio di condurli a compimento.

I.

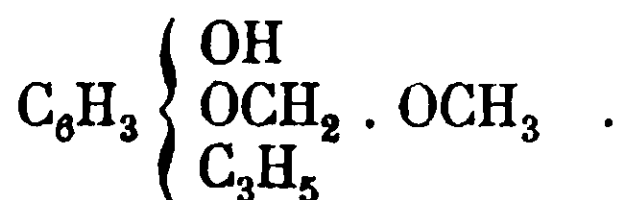
Noi abbiamo scaldato a 160-170^0 in tubo chiuso, per 6 fino ad 8 ore, 10 gr. di isosafrolo con 10 gr. di potassa fusa e 10 cc. di alcool metilico. Dopo il riscaldamento si nota presenza di idrogeno, che si sprigiona all'atto di aprire i tubi, ed il loro contenuto è formato da un liquido vischioso, colorato in giallobruno. Svaporando la soluzione alcalina a b. m., per eliminare l'alcool metilico, la prima va colorandosi in nero per influenza dell'ossigeno atmo-

sferico, onde evitare questa parziale ossidazione conviene meglio agitare direttamente con etere il liquido allungato con acqua, per estrarre così quella parte di isosafrolo, che rimane inalterata. Acidificando e dibattendo poi una seconda volta col medesimo solvente, si estrae il fenolo, che si secca nella stessa soluzione eterea con carbonato potassico anidro. Distillando l' etere a b. m. prima a pressione ordinaria e poi a forte rarefazione, per eliminarlo fino alle ultime tracce, si ottiene un liquido debolmente colorato, la cui quantità è uguale a quella del safrolo impiegato, sebbene una parte di quest' ultimo, quella rimasta inalterata, sia stata precedentemente asportata con etere. Questo fatto dimostra come l' alcool metilico debba avere preso parte alla reazione, che non può perciò essere considerata quale semplice saponificazione.

Il prodotto così ottenuto, venne distillato a pressione ridotta; l'operazione richiede speciali cure ed una rapida esecuzione, perchè altrimenti gran parte del fenolo si altera profondamente. Le ultime porzioni si scompongono malgrado tutte le cautele e perciò conviene arrestare la distillazione quando metà del liquido è già passato. Questo bolle, a circa 16 mm. di pressione, a 173^0 ed ha l'aspetto di un olio denso, debolmente colorato in giallo.

Per l' analisi venne più volte rettificato a pressione fortemente ridotta.

I numeri ottenuti sono i seguenti, che, come si vede, si accostano a quelli richiesti dalla suaccennata formola

$$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_2 . OCH_3 \\ C_3H_5 \end{cases} .$$

0,2190 gr. di materia dettero 0,5460 gr. di CO_2 e 0,1412 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{11}H_{14}O_3$
C	67,99	68,04
H	7,16	7,22

II.

Il composto fenico ora descritto si eterifica facilmente per azione del joduro metilico e potassa. Noi abbiamo impiegato il prodotto greggio, perchè nella distillazione gran parte di esso va perduta. Per trasformarlo nell'etere metilico è sufficiente prendere la quantità di joduro metilico corrispondente ad una sola molecola; nel prodotto della reazione rimane sempre, è vero, una parte di materia solubile negli alcali, ma anche impiegando la doppia quantità di joduro alcoolico non si ottiene un resultato migliore. Tutto ciò accenna alla presenza di un solo ossidrile nella molecola del fenolo in questione.

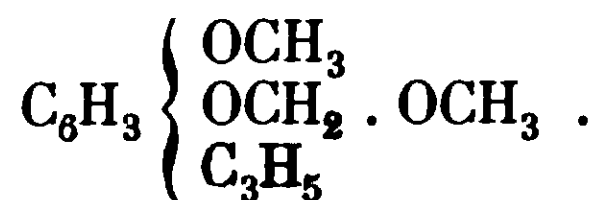
L' operazione venne eseguita scaldando questo ultimo, in soluzione potassica di alcool metilico, con joduro di metile a b. m., in un apparecchio a ricadere provvisto di una colonna di mercurio per aumentare la pressione. Da principio si scalda lievemente, poi si bolle; la digestione venne protratta per 4-5 ore. In fine si distilla l' alcool e si riprende il residuo con potassa in eccesso. Il composto eterificato, che rimane indisciolto, fu esportato con etere, seccato nella soluzione eterea con cloruro calcico e distillato a pressione ridotta. Il punto di ebollizione del prodotto greggio, così ottenuto, è costante: a circa 20 mm. passa quasi tutto a 184-185°. Nel pallone rimane un piccolo residuo di materia vischiosa. Il rendimento è indicato dalle seguenti cifre:

da 22 gr. di fenolo, con 6 gr. di potassa fusa sciolta in 40 cc. di alcool metilico, e 15 gr. di joduro metilico, si ottennero 12 gr. di etere. Dalla stessa quantità di fenolo (21,8 gr. e 21,7 gr.) con 7 o 16,5 gr. di potassa, sciolta egualmente in 40 cc. di alcool metilico, e 18 o 22 gr. di joduro di metile, si ebbe la stessa quantità di etere rettificato a pressione ridotta.

La parte che rimane sciolta nella potassa non invita per le sue proprietà ad uno studio ulteriore. È nera, catramosa e si scompone nella distillazione.

Il prodotto eterificato venne frazionato replicatamente a pressione ordinaria, a cui distilla quasi senza alterarsi (nel palloncino rimane un piccolo residuo resinoso) a 285°. Il punto di ebollizione è costante anche in queste condizioni. Il distillato costituisce un liquido alquanto vischioso perfettamente privo di colore.

All' analisi dette i numeri seguenti, che coincidono con quelli richiesti dalla formola :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_2 . OCH_3 \\ C_3H_5 \end{array} \right. .$$

I. 0,2568 gr. di sostanza dettero 0,6498 gr. di CO_2 e 0,1788 gr. di H_2O.

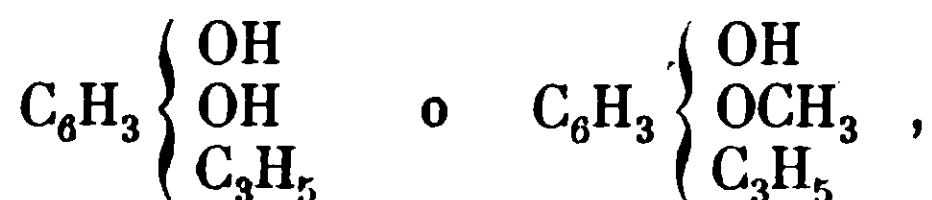
II. 0,1330 gr. di sostanza, proveniente da una seconda preparazione, dettero 0,3385 gr. di CO_2 e 0,0930 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{16}O_3$
	I.	II.	
C	69,01	69,41	69,23
H	7,73	7,77	7,69

Le analisi del composto metilato stanno dunque in buona armonia con quelle del fenolo primitivo; tuttavia le formole di queste sostanze appariscono a ragione alquanto strane e noi le pubblichiamo *con la massima riserva.*

Per azione della potassa alcoolica sull' isosafrolo era da aspettarsi la formazione di fenoli della seguente natura :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ C_3H_5 \end{array} \right. \quad o \quad C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{array} \right. ,$$

dai quali si sarebbe ottenuto un etere dimetilico identico all' isometileugenolo o al metileugenolo :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OCH_3 \\ C_3H_5 \end{array} \right. .$$

Il composto da noi analizzato sembra invece contenere un gruppo ossimetilenico

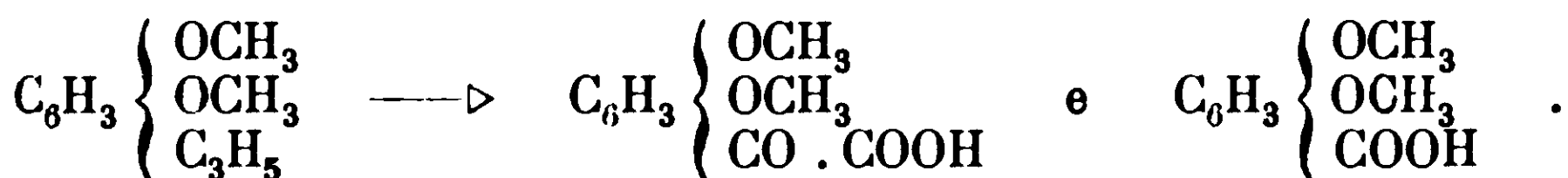
$$« OCH_2 »$$

in più ed il suo punto di ebollizione è inoltre più elevato di quello

dell'isometileugenolo, che distilla a 263°, e del metileugenolo, che bolle a 247-248°. Malgrado la costanza del punto di ebollizione non è impossibile, che l' etere descritto sia un miscuglio, come anche il fenolo da cui deriva, e che la coincidenza delle nostre analisi con la formola suindicata sia puramente casuale. Noi non possiamo escludere tale supposizione, ma dobbiamo in ogni modo ammettere, che nell' etere da noi studiato, oltre all' isometileugenolo (o metileugenolo), sia contenuta una sostanza di speciale costituzione.

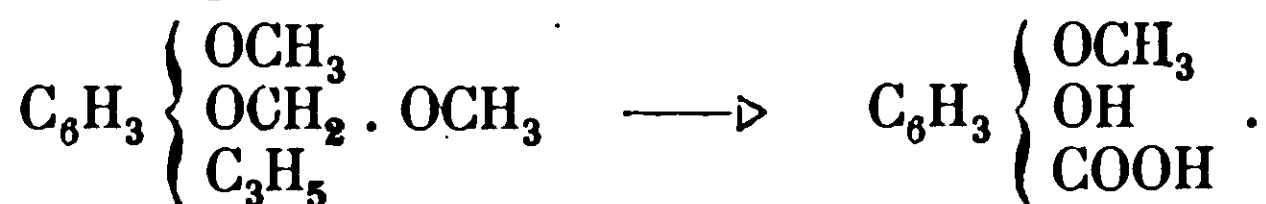
III.

L'etere in parola non contiene certamente ossidrili liberi, perchè è insolubile negli alcali e non reagisce neppure col sodio metallico, tuttavia dà per ossidazione un miscuglio molto complicato di acidi, da cui abbiamo potuto estrarre l'*acido isovanillinico*, che contiene notoriamente un ossidrile fenico libero. La formazione di questo corpo non potrebbe spiegarsi ammettendo eh' esso provenga dal metilisoeugenolo o dal metileugenolo, perchè queste sostanze danno per ossidazione derivati della dimetilpirocatechina, cioè l'acido veratrico e l'acido veratroilcarbonico:

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\CO\,.\,COOH\end{cases} \quad e \quad C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\COOH\end{cases}.$$

Supponendo invece, che nel prodotto sia contenuta una sostanza della formola suindicata, si può comprendere più facilmente la formazione dell' acido isovanillinico, perchè apparisce meno inverosimile che il gruppo:

$$-\,CH_2OCH_3$$

venga eliminato per ossidazione:

$$C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_2\,.\,OCH_3\\C_3H_5\end{cases} \longrightarrow C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\COOH\end{cases}.$$

L' operazione venne eseguita ossidando 7,5 gr. dell' etere descritto, sospeso in 600 cc. di acqua bollente, resa alcalina con

potassa, mediante una soluzione calda di 35 gr. di permanganato potassico in 1750 cc. di acqua. Per rendere completa la riduzione del camaleonte è necessario riscaldare per circa 2 ore a b. m.. Il filtrato, notevolmente concentrato, dà per acidificazione un precipitato bianco, polverulento, che venne fatto cristallizzare replicatamente dall' acqua bollente e poi dall' alcool. In questo modo si riesce ad ottenere, dopo ripetute cristallizzazioni, una sostanza, che fonde a 251^0 ed ha tutte le proprietà dell' *acido isovanillinico.*

L' analisi dette del pari numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola di questo corpo.

0,1768 gr. di materia dettero 0,3688 gr. di CO_2 e 0,0766 gr. di H_2O.

In 100 parti:

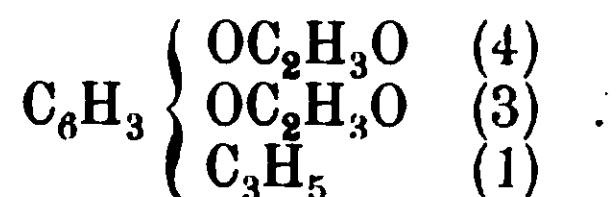
	trovato	calcolato per la formola $C_8H_8O_4$
C	56,88	57,14
H	4,81	4,76

Nelle acque madri, da cui venne separato l'acido isovanillinico, sono contenute altre sostanze, che costituiscono un miscuglio imbrogliatissimo. Noi non abbiamo potuto dedicarvi il tempo necessario per risolverlo e ci limiteremo ad accennare, che dalla materia ottenuta per svaporamento, la quale fonde fra 180^0 e 200^0, si può estrarre mediante l'acido acetico un acido che fonde a 207^0 e che potrebbe essere l'acido vanillinico.

Il liquido acquoso colorato in giallo, filtrato da questo miscuglio di acidi poco solubili nell' acqna, cede all' etere delle altre sostanze, che conterranno probabilmente gli acidi chetonici, di cui non ci siamo occupàti.

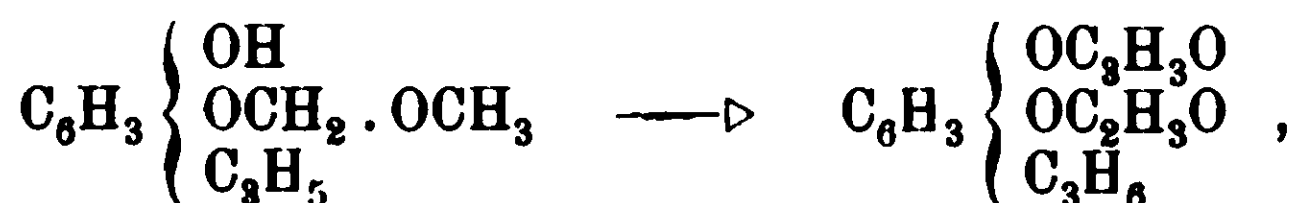
IV.

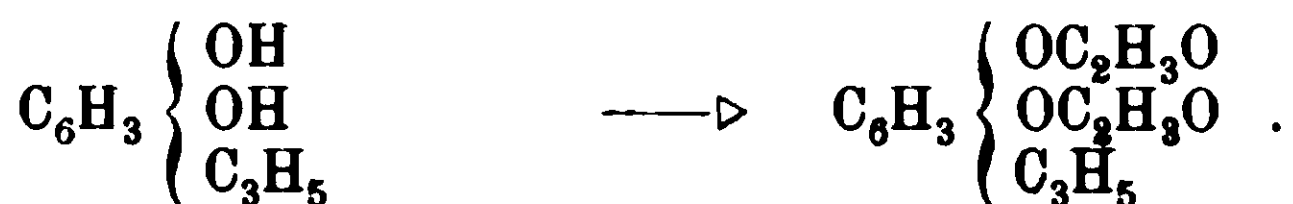
Il fenolo greggio suaccennato si combina coli' anidride acetica e dà un prodotto oleoso, da cui col raffreddamento e col riposo si separa una sostanza cristallina, che ha la seguente composizione:

$$C_6H_3 \begin{cases} OC_2H_3O & (4) \\ OC_2H_3O & (3) \\ C_3H_5 & (1) \end{cases}$$

Come si vede, essa è il *diacetato della metapropenilpirocatechina.* Anche quì si potrebbe supporre che il diacetato si sia formato per sostituzione del gruppo :

$$-CH_2 . O . CH_3$$

coll'acetile nel fenolo primitivo :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_2 . OCH_3 \\ C_3H_5 \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \\ C_3H_6 \end{array} \right. ,$$

oppure , ammettendo che questo sia un miscuglio , per semplice salificazione della propenilpirocatechina già presente nella materia impiegata :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ C_3H_5 \end{array} \right. \longrightarrow C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \\ C_3H_5 \end{array} \right. .$$

Oltre all' acetato solido si forma un prodotto oleoso, che non siamo riusciti a fare cristallizzare e dal quale abbiamo potuto ottenere per ossidazione un *acido monoacetilprotocatecico.*

22 gr. del fenolo greggio vennero bolliti a ricadere per 6 ore con 60 gr. di anidride acetica e 10 gr. di acetato sodico anidro. Il prodotto, che per raffreddamento si rapprende in una massa cristallina , cede per distillazione a pressione ridotta l' eccesso di anidride e si trasforma, per digestione con una soluzione diluita di carbonato sodico, in una materia semisolida, che venne disciolta nell'etere. La soluzione, seccata col cloruro calcico e liberata dal solvente, dà un residuo oleoso, che passa , alla pressione di circa 24 mm., fra 214^0 e 218^0. Il distillato così ottenuto (15,5 gr. da 22 gr. di fenolo impiegato), è un liquido lievemente colorato in giallo, che per raffreddamento col miscuglio frigorifero si solidifica parzialmente. La materia cristallina può venire facilmente separata dall' olio per filtrazione e liberata completamente da quest' ultimo stendendola su dei piatti porosi di porcellana. Per purificarla la si fa poi cristallizzare da poco alcool, da cui si separa in squamette perlacee , che fondono a 96^0,5. L' acetato bolle con lieve scomposizione a 305-308^0.

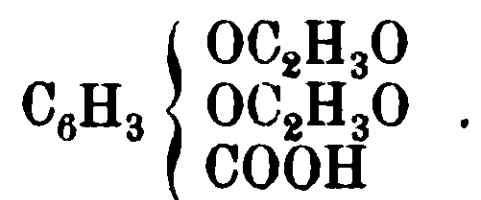
L'analisi dette numeri concordanti con quelli richiesti dalla suindicata formola.

0,2730 gr. di sostanza dettero 0,6672 gr. di CO_2 e 0,1520 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{13}H_{14}O_4$
C	66,65	66,66
H	6,18	5,98

La costituzione di questa sostanza viene provata in modo non dubbio dal suo prodotto di ossidazione. Si ottiene l' *acido diacetilprotocatecico*, descritto da I. Herzig (1):

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OC_2H_3O \\ OC_2H_3O \\ COOH \end{array} \right. .$$

L' operazione venne eseguita trattando 3 gr. del diacetato, sospeso in 300 cc. di acqua bollente, acidificata con 15 cc. di acido solforico al 10 per cento, con una soluzione di 10 gr. di permanganato potassico, sciolto in 600 cc. di acqua. Si riscalda poi per due ore a b. m. e si filtra il liquido acido dagli ossidi manganici. Per estrazione con etere si ottiene un acido, il quale dopo alcune cristallizzazioni dall'acqua fonde a 155-156°. Herzig dà per l'acido diacetilprotocatecico, da lui scoverto, il punto di fusione 151-153°. Il nostro composto è, malgrado la piccola differenza nel punto di fusione, certamente identico al suo.

Ciò venne confermato anche dalla seguente analisi:

0,2204 gr. di sostanza dettero 0,4500 gr. di CO_2 e 0,0872 gr. di H_2O.

In 100 parti:

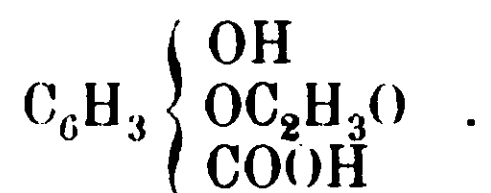
	trovato	calcolato per la formola $C_{11}H_{10}O_6$
C	55,68	55,46
H	4,39	4,20

(1) Monatshefte für Chemie VI, pag. 872.

L'acido diacetilprotocatecico è solubile nell' etere, nell' alcool e nell' acqua bollente, da cui si separa per raffreddamento in cristalli raggruppati. La sua soluzione acquosa non si colora col cloruro ferrico. Bollito con gli alcali caustici dà acido protocatecico.

Il prodotto che rimane liquido a bassa temperatura, anche dopo prolungato riposo, dal quale venne a più riprese separato il composto cristallino descritto, bolle, a pressione ordinaria senza notevole scomposizione, a 306-307^0, ed è certamente un miscuglio del diacetato solido, che rimane disciolto nella parte oleosa. Ciò viene provato dai prodotti di ossidazione, che sono l' *acido diacetilprocatecico* ed un *acido monoacetilprocatecico.* Versando a poco a poco una soluzione calda di 17 gr. di permanganato potassico in 800 cc. di acqua nel liquido, parimenti riscaldato, in cui sono sospesi 5 gr. dell' acetato in 500 cc. di acqua, acidificato con 20 cc. di acido solforico al 5 per cento, avviene una pronta ossidazione del composto acetilico. Il liquido filtrato dagli ossidi di manganese, cede all'etere un miscuglio di sostanze solide (4,5 gr. da 5 gr. di acetato), che vennero fatte cristallizzare ripetutamente dall'acqua. In questo modo si separa, quale composto meno solubile, l' acido diacetilprotocatecico già descritto, che venne riconosciuto per tale al suo punto di fusione 155^0 ed alle altre sue proprietà. Per liberarlo completamente dall' altra sostanza più solubile conviene infine farlo cristallizzare da poco alcool. Quest'ultima rimane nelle acque madri e può ottenersi per concentrazione delle medesime. Il prodotto, che va separandosi, è un miscuglio, dal quale si può estrarre un composto unico, impiegando quale solvente l' etere acetico. Per ripetute cristallizzazioni dal medesimo, si riesce ad ottenere degli aghetti raggruppati, che fondono a 197-199^0.

Questo corpo ha, come si vede dalla seguente analisi, la composizione di un *acido monoacetilprotocatecico* :

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OC_2H_3O \\ COOH \end{array} \right. .$$

0,1932 gr. di materia dettero 0,3902 gr. di CO_2 e 0,0712 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_9H_8O_5$
C	55,08	55,10
H	4,09	4,08

È solubile nell'etere, nell' alcool, nell'etere acetico caldo e nell'acqua bollente. In soluzione idroalcoolica non si colora col cloruro ferrico.

Nelle ultime acque madri sono poi contenute rilevanti quantità di acido protocatecico, provenienti forse da una parziale scomposizione dei due derivati acetilici descritti.

Le presenti ricerche, che, come s'è detto, non bastano ad esaurire il problema pel quale vennero intraprese, saranno continuate in questo laboratorio, sebbene noi non crediamo di potercene più occupare direttamente.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale dell'Università. 13 aprile 1892.

Sopra alcuni derivati dell' idrochinone, della resorcina e della floroglucina;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

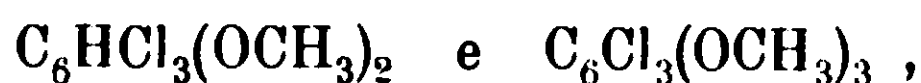
(Giunta il 16 giugno 1892).

Gli studii da noi recentemente pubblicati intorno alla costituzione delle sostanze contenute nelle corteccie di *Coto* hanno reso necessarie alcune ricerche ausiliarie, che naturalmente non avevano altro scopo che quello di preparare in certo modo la soluzione del problema principale. Parte di questi lavori, che sono rimasti incompleti, perchè il loro precipuo interesse venne a mancare con la scoperta della costituzione delle *Cotoine*, è stata già pubblicata, e precisamente quella che si riferiva al comportamento del gruppo biossimetilenico in alcune sostanze organiche [1]; l'altra parte delle

[1] Memoria dell'Accademia di Bologna 1892. Vedi anche questa Gazz. **22**, I, pag. 461 e la precedente memoria.

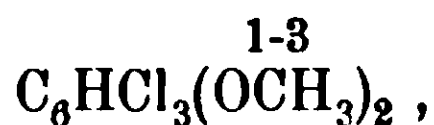
esperienze, fatte sempre nell'intento suindicato ma riguardanti un altro lato della questione principale, forma oggetto della presente comunicazione.

Avendo trovato che alcune *Cotoine* (¹) si scindono per azione del pentacloruro di fosforo in composti clorurati, che ci sembrarono essere derivati di eteri fenici, abbiamo tentato per differenti vie di arrivare a scoprirne la costituzione chimica. I composti in parola sono, come è noto, i seguenti :

$$C_6HCl_3(OCH_3)_2 \quad e \quad C_6Cl_3(OCH_3)_3 ,$$

di cui il primo fonde a 174° ed il secondo a 130-131°.

Quest'ultimo, come è ora del pari risaputo (²), non è altro che l' *etere trimetilico della tricloroflorog lucina*, perchè dà per riduzione con alcool e sodio appunto l'etere trimetilfloroglucinico. — Mentre il Dott. Bartolotti si accingeva alla ricerca, che condusse ad una pronta soluzione del problema, noi, d'altro canto, tentavamo di preparare per via sintetica il composto che fonde a 174°. Questa parte del lavoro era naturalmente la più difficile e, come diremo in seguito, non condusse al resultato desiderato. D'altronde bene s' intende che con la trasformazione del suddetto corpo in trimetilfloroglucina, ogni ulteriore indagine relativa alla natura dell'altra sostanza divenne superflua, ed è questa la ragione per cui le nostre esperienze in proposito rimasero incomplete.

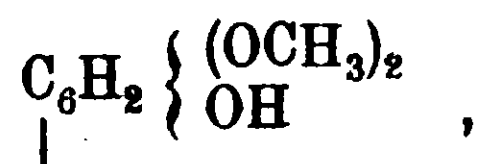
L'etere fenico, che fonde a 174°, non può essere che una *triclorodimetilresorcina*

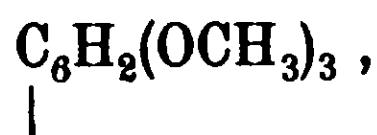
$$\overset{1\text{-}3}{C_6HCl_3(OCH_3)_2} ,$$

in cui rimane indeterminata la posizione relativa dei tre atomi di cloro in essa contenuti. La sua formazione dall' idrocotoina e dalla protocotoina ovvero, come può dirsi ora che si conosce la costituzione di questi corpi, dalla benzoildimetilfloroglucina e dalla

(¹) Gazz. chim. **21**, II, pag. 473.

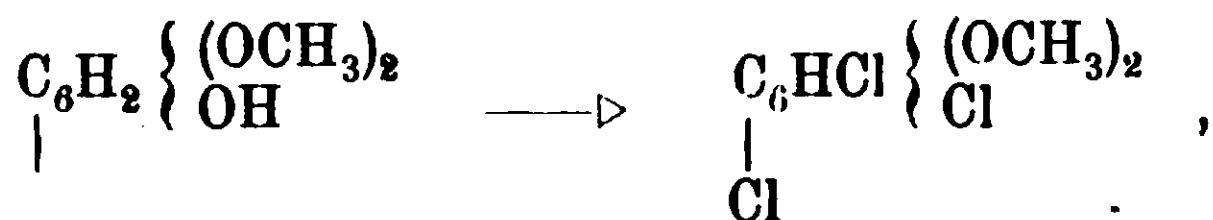
(²) Memorie dell' Accademia di Bologna, Serie V, vol. 2°, pag. 401. Bartolotti Gazz. chim. **22**, I, pag. 558.

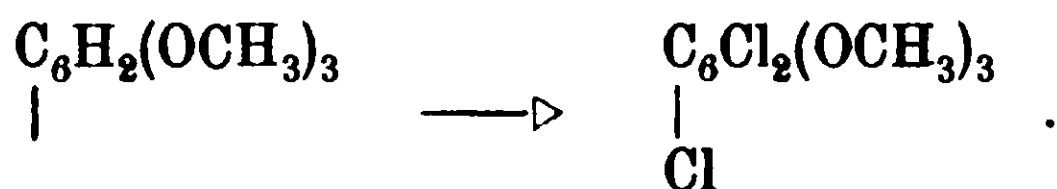
piperonoildimetilfloroglucina, può essere interpretata in vari modi. — Certamente è il residuo comune a queste due sostanze:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ OH \end{array} \right. \\ | \end{array} ,$$

quello che si trasforma per azione del pentacloruro di fosforo in triclorodimetilresorcina, in modo analogo alla eliminazione del gruppo:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_3 , \\ | \end{array}$$

proprio alla benzoiltrimetilfloroglucina ed alla piperonoiltrimetilfloroglucina, che dà origine alla triclorotrimetilfloroglucina.

Nel primo caso evidentemente l'ossidrile viene rimpiazzato dal cloro:

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ OH \end{array} \right. \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6HCl \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ Cl \end{array} \right. \\ | \\ Cl \end{array} ,$$

ma non ha luogo una completa sostituzione degli atomi d'idrogeno, come avviene nel secondo:

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ | \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6Cl_2(OCH_3)_3 \\ | \\ Cl \end{array} .$$

Per spiegare questa diversa azione del cloro nascente, che nella reazione si libera dal pentacloruro di fosforo, possono farsi diverse supposizioni, che noi non staremo quì a discutere, perchè non abbiamo fatto finora nessuna esperienza che valga a confortarle.

I.

Azione del cloro sul dimetilidrochinone.

I prodotti di clorurazione dei tre ossibenzoli sono stati largamente studiati in questi ultimi tempi, ma non lo sono stati ugualmente quelli corrispondenti dei derivati eterei. I prodotti di clorurazione del dimetilidrochinone furono preparati molti anni or sono

dal Habermann ([1]) il quale descrisse un composto biclorurato ed uno tetraclorurato. Noi abbiamo ripreso lo studio di questi corpi allo scopo di cercare di ottenere il triclorodimetilidrochinone.

L' etere dimetilico dell' idrochinone venne preparato secondo la prescrizione di Mühlbäuser ([2]) ed ottenuto facilmente allo stato di perfetta purezza; su di esso abbiamo fatto agire il cloro in soluzione di acido acetico glaciale prima a bassa temperatura e poi senza raffreddare. I prodotti della reazione non sono gli stessi nei due casi. Habermann operò senza tener conto del riscaldamento che si produce nella reazione.

Facendo passare una corrente di cloro secco in una soluzione, raffreddata con acqua, di 3 gr. di dimetilidrochinone in 10 cc. di acido acetico glaciale, si vedono svolgersi abbondanti nebbie di acido cloridrico e dopo 5 minuti circa il liquido si rapprende in una massa cristallina. Il prodotto solido, lavato con acqua e cristallizzato dall' alcool, si presenta in prismi bianchi, che fondono a 131°. Questo corpo è un *diclorodimetilidrochinone,* come lo prova la seguente determinazione dell'alogeno in esso contenuto.

0,3504 gr. di sostanza dettero gr. 0,4857 di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_8Cl_2O_2$
Cl	34,29	34,29

È probabilmente identico al prodotto ottenuto da Habermann; diciamo probabilmente, perchè le proprietà indicate da questo autore non coincidono perfettamente con le nostre osservazioni. Il composto da lui ottenuto si rammollisce a 113–116°, diventando bruno, e sublima, fonde poi a 126°. Il nostro fonde, come s'è detto, senza rammollirsi e senza colorarsi a 131°.

Nelle condizioni da noi osservate non si formano altre sostanze oltre a quella descritta.

Se si tratta il dimetilidrochinone in soluzione acetica con cloro senza raffreddare il liquido, si ottiene un miscuglio dei prodotti tri- e tetraclorurati; inoltre si forma anche del cloroanile. Haber-

([1]) Berl. Ber. **11**, pag. 1035.

([2]) Liebig's Annalen der Chemie **207**, pag. 252.

mann ottenne su per giù gli stessi prodotti continuando a fare passare il cloro nel liquido da cui aveva separato il suo diclorodimetilidrochinone.

Noi non abbiamo purificato completamente i due composti, perche ci siamo accorti subito che il triclorodimetilidrochinone non è identico al composto derivante dalle cotoine. Sebbene le seguenti esperienze sieno perciò incomplete, pure le descriviamo perchè potranno forse servire ad altri, che intendesse continuare lo studio di questa reazione.

Se si fa passare il cloro secco in una soluzione di dimetilidrochinone nella tripla quantità di acido acetico glaciale, senza aver cura di raffreddare il liquido, questo si riscalda e si colora in giallo. Dopo un certo tempo la temperatura torna a scendere e si separa una massa cristallina gialla. La reazione venne interrotta a questo punto ed il prodotto versato nell'acqua. La materia cristallina, lavata ripetutamente con acqua, venne sciolta nell'alcool bollente. Dalla soluzione, per raffreddamento, si separano dei cristalli colorati in giallo. Questi sono un miscuglio di cloroanile e del tetraclorodimetilidrochinone. Trattati con potassa cedono a questa il primo e diventano bianchi. Cristallizzati poi dall'alcool fondono a 164°.

All'analisi dettero numeri, che si accostano a quelli richiesti dal *tetraclorodimetilidrochinone.*

0,1530 gr. di sostanza dettero 0,3153 gr. di AgCl.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_6Cl_4O_2$
Cl	50,98	51,45

Habermann ottenne pel composto di questa formola un punto di fusione più basso, 153-154°. Il tetraclorodimetilidrochinone si presenta in aghi finissimi intrecciati.

Nel liquido alcoolico, ottenuto nella prima cristallizzazione del prodotto greggio, si trova disciolta un' altra sostanza, che sarà certo il *triclorodimetilidrochinone.* Concentrando il liquido si ottiene una materia cristallizzata in aghi gialli, impura per cloroanile. Liberata da questo con la potassa e cristallizzata dall'alcool, forma aghetti bianchi finissimi, che fondono a 91°.

All'analisi dettero i numeri seguenti :

0,3296 gr. di materia diedero 0,5835 gr. di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_7Cl_3O_2$
Cl	43,79	44,09

Il composto, come si vede, non era perfettamente puro.—Anche Habermann accenna ad una sostanza di questa composizione, che fonderebbe a 79°. — Il triclorodimetilidrochinone è più solubile nell'alcool degli altri due composti clorurati.

II.

Sull'etere dimetilico della resorcina.

Contemporaneamente alle accennate esperienze sul dimetilidrochinone volevamo istituirne delle altre sull' etere dimetilico della resorcina.

La dimetilpirocatechina ci sembrò la meno adatta a condurci alla sostanza clorurata di cui andavamo in traccia.

L' etere dimetilico della resorcina è stato studiato da diversi autori; venne descritto per la prima volta dal Habermann (1), che l' ottenne per eterificazione col metilsolfato potassico e poi dall'Oechsner (2), che lo preparò col joduro metilico. Malgrado tutto ciò, e sebbene il detto composto sia stato oggetto di esatte misure fisico-chimiche per parte di R. Schiff (3) ed altri, era da prevedersi che la sua purificazione avrebbe presentato gravi difficoltà, non considerate dagli autori citati, perchè ora, grazie alle belle esperienze di Herzig e Zeisel, si sa, che la resorcina nell'eterificazione dà, assieme ai veri eteri, dei composti chetonici che non possono essere tanto facilmente eliminati. Il vero etere dietilico della resorcina è stato ottenuto assai recentemente (4), mentre chi lo

(1) Berl. Ber. **10**, pag. 868.

(2) Bul. de la société chimique de Paris **34**, pag. 150.

(3) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie 2ª edizione, vol. II, pag. 585.

(4) Monatshefte für Chemie 1890, XI, pag. 300.

preparò pel primo non supponeva neppure di avere descritto come sostanza unica un miscuglio di diversi prodotti.

Noi abbiamo trovato che tanto impiegando il joduro di metile quanto anche il metilsolfato potassico, si forma un prodotto, che, sebbene abbia un punto di ebollizione abbastanza uniforme e corrispondente a quello indicato dai citati autori, non contiene la quantità di ossimetile voluta dalla formola dell' etere dimetilico della resorcina. Si può dire perciò che questa ultima sostanza non è ancora conosciuta; la sua preparazione richiederebbe perciò uno studio speciale, che noi non abbiamo creduto opportuno eseguire. Le esperienze che descriviamo possono considerarsi quali prove preliminari, che potranno essere utilizzate da chi vorrà intraprendere l'ulteriore ricerca.

Noi abbiamo trattato 50 gr. di resorcina sciolta in 150 cc. di alcool metilico, contenente 50 gr. di potassa, con 130 gr. di joduro di metile. Il tutto venne scaldato poi a ricadere a b. m. in un apparecchio a pressione di 25 cm. di mercurio, per quattro ore. Il prodotto così ottenuto è ancora in buona parte solubile nella potassa e su questa parte venne ripetuto il trattamento. Il composto completamente eterificato, lavato, seccato e preparato con i metodi ordinari per la distillazione, bolle abbastanza costantemente, per una buona parte, intorno ai 214° e 215°. La porzione analizzata, che era assai abbondante, passava esattamente a questa temperatura, che è quella indicata dal Habermann [1] quale punto di ebollizione dell'etere dimetilico della resorcina.

L'analisi ne confermerebbe la composizione:

0,1554 gr. di materia dettero 0,3974 gr. di CO_2; l' acqua andò perduta.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_{10}O_2$
C	69,74	69,56

ma la determinazione dell' ossimetile prova che il prodotto è impuro.

Difatti esso dà una percentuale assai inferiore a quella richiesta dalla teoria.

[1] Loco citato.

0,2048 gr. di sostanza dettero 0,5619 gr. di AgI.

	trovato	calcolato per la formola $C_6H_4(OCH_3)_2$
OCH_3	36,19	51,45 per cento

Analogamente è composto il prodotto ottenuto col metilsolfato potassico. Seguendo le indicazioni di Habermann [1] abbiamo scaldato in un tubo a 150-160° per 5 ore, un miscuglio di 12 gr. di resorcina, 12 gr. di potassa e 32,5 gr. di metilsolfato potassico in presenza di poco alcool metilico. La massa venne sciolta, dopo il riscaldamento, nell' acqua, trattata con potassa ed agitata con etere. Questo estrae il composto completamente eterificato, che bolle per la maggior parte a 209°. Habermann trovò pel suo prodotto il punto di ebollizione 212-214°, ma Oechsner ne dà uno più basso, che si accosta al nostro, 210-212°.

La materia dette all'analisi numeri abbastanza soddisfacenti:

I. 0,2180 gr. di sostanza diedero 0,5526 gr. di CO_2 e 0,1432 gr. di H_2O.

II. 0,2348 gr. di sostanza diedero 0,5934 gr. di CO_2 e 0,1513 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $C_8H_{10}O_2$
	I.	II.	
C	69,13	68,92	69,56
H	7,29	7,11	7,25

ma anche questa volta la determinazione della quantità di ossimetile segnò un rilevante difetto rispetto alla cifra richiesta dalla anzidetta formola.

0,2874 gr. di materia dettero 0,8885 gr. di AgI.

	trovato	calcolato per la formola $C_6H_4(OCH_3)_2$
OCH_3	40,78	51,45 per cento

Il metilsolfato potassico non agisce quindi in modo differente

[1] l. c.

del joduro di metile; e questo fatto, relativo alla formazione di composti chetonici, crediamo non sia stato finora osservato.

III.

Sulla monobromotrimetilfloroglucina.

Nella nostra memoria sulla costituzione delle cotoine abbiamo dimostrato che l' etere trimetilico della benzoilfloroglucina (metilidrocotoina o dibenzoilidrocotone) si scinde, con buon rendimento, per azione della potassa in fusione, in acido benzoico, che resta legato a quest'ultima, ed in trimetilfloroglucina, che si volatilizza. Avendo a nostra disposizione una certa quantità di monobromotrimetilbenzoilfloroglucina, l'abbiamo distillata con potassa per vedere se la reazione poteva compiersi, anche in questo caso, in modo analogo al precedente.

L' esperienza rispose in senso affermativo, il bromo non viene dunque eliminato ed il prodotto volatile è realmente l'*etere trimetilico della bromofloroglucina* $C_6H_2Br(OCH_3)_3$.

Il composto adoperato fondeva a 147°; distillato in porzioni di 2 gr. con 15 gr. di potassa polverizzata, in una storta di vetro di Boemia, scaldata in un bagno di lega da saldare, passa una materia oleosa, che tosto si solidifica. Cristallizzando il prodotto dall' alcool acquoso, si ottengono aghi disposti a guisa di penna, che fondono a 96-97°.

L' analisi dette numeri corrispondenti alla formola sopra indicata.

0,2214 gr. di sostanza dettero 0,1683 gr. di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_9H_{11}BrO_3$
Br	32,35	32,39

Il composto monobromurato a differenza dell' etere trimetilico della floroglucina non si colora con l'acido nitrico.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale dell'Università. 18 aprile 1892.

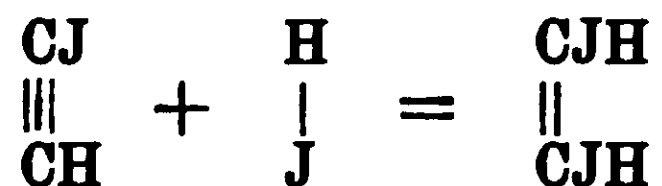
Sul bijoduro di fenilacetilene;

di A. PERATONER.

(*Giunta il 2 giugno 1892*).

Alcuni anni or sono pubblicai, assieme al Prof. Paternò, alcune ricerche intorno ai due joduri di acetilene ([1]), fino allora ritenuti come isomeri nello spazio, e pervenimmo al risultato che il cosìdetto joduro liquido dovevasi invece ritenere come un etere dell'acido acetico.

Queste esperienze che da un canto venivano a cancellare dall'elenco dei composti stereoisomeri a doppio legame il caso più semplice e perciò più attendibile, contribuirono dall'altro a chiarire il meccanismo della addizione di alogeni ai composti non saturi. Infatti fu provato che nell' azione del jodio sull' acetilene l' alogeno sostituisce l' H e si forma il monojodoacetilene che addizionandosi all' acido jodidrico fornisce il dijodoetilene; quando l' esperienza si conduce in modo da eliminare costantemente l' acido jodidrico, la formazione del dijodoetilene deve ritenersi come secondaria. Questa reazione è anche importante sotto un altro punto di vista: è noto che quando gli idracidi in soluzione acquosa non troppo concentrata si addizionano con composti non saturi, l'alogeno va a legarsi ordinariamente all' atomo di carbonio meno idrogenato ([2]). Ora nel caso dell'acetilene avviene precisamente il contrario: il monojodoacetilene si unisce con l' acido iodidrico acquoso, anche non concentrato, dando il dijodoetilene simmetrico ([3])

$$\begin{matrix} CJ \\ ||| \\ CH \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ J \end{matrix} = \begin{matrix} CJH \\ || \\ CJH \end{matrix}$$

Epperò quando si fanno reagire alogeni con composti non saturi, non può affermarsi più a priori che avvenga una semplice addizione per rottura del legame multiplo. S' impone la necessità di

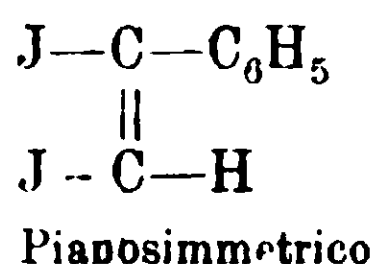
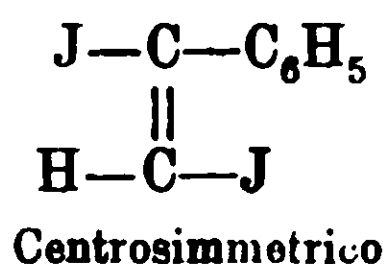
([1]) Gazz. chim. 19, 580. 20, 685.
([2]) Reboul. Annalen 155, 29, 212.
([3]) Paternò e Peratoner. Gazzetta 19, 588.

dimostrare volta per volta direttamente la posizione degli atomi di alogeno nella molecola, tanto più quando da simili esperienze vogliano tirarsi conseguenze sulla posizione degli atomi nello spazio, ed è da deplorarsi che di ciò poco si tien conto nelle esperienze che tutt'oggi vengono istituite in questo senso ([1]).

Ho creduto utile di estendere le esperienze sopracitate al fenilacetilene con un indirizzo simile a quello tracciato per l'acetilene; e scelsi appunto il derivato fenilico dell' acetilene nell' idea di potere più facilmente pervenire a composti isomeri, giacchè è noto che prodotti come lo stilbene, l' acido cinnamico ecc., contenenti cioè nella molecola il gruppo fenile forniscono con facilità composti isomeri che attualmente vengono considerati come isomeri nello spazio.

I due bijoduri di fenilacetilene o bijodostiroli simmetrici isomeri possibili secondo le vedute stereochimiche corrispondono agli schemi:

$$\begin{array}{c} J-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-J \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} J-C-C_6H_5 \\ \| \\ J-C-H \end{array}$$

Centrosimmetrico — Pianosimmetrico

Tentai con varii mezzi di ottenere corpi corrispondenti a queste due configurazioni, ma le ricerche che sto per esporre dimostrano piuttosto l' esistenza di un solo bijoduro di fenilacetilene, fatto questo che troverebbe riscontro nelle esperienze con l'acetilene.

Fenilacetilene. Il fenilacetilene necessario per queste esperienze lo preparai col metodo di Morgan ([2]) di cui trovasi un cenno nel Jahresbericht ([3]) e, non essendomi accessibile la memoria originale operai nel modo seguente.

Trasformai, secondo Ladenburg ([4]), l' acetofenone nel bicloruro $C_6H_5 . CCl_2-CH_3$ per l' azione del percloruro di fosforo a freddo, impiegando sempre 50 gr. di acetofenone, diviso in 10 palloncini, e gr. 90 di pentacloruro, cioè un piccolo eccesso, per non lasciare

([1]) Holt. Berichte **24**, 4121.
([2]) Chemic. Society 1876, **1**, 162.
([3]) 1876, 398.
([4]) Annalen **217**, 105.

acetofenone inalterato. Dopo sei ore di azione il percloruro si era disciolto totalmente e proseguii quindi attenendomi alle indicazioni del Ladenburg, asciugando infine il prodotto nel vuoto su acido solforico e potassa. Durante l'azione del percloruro conviene turare i palloncini con bambagia idrofila che impedisce l'azione dell'umidità dell' aria nel mentre lascia sfuggire l' acido cloridrico che si elimina sempre in piccola quantità dal prodotto clorurato.

Questo composto distillato nel vuoto sulla calce riscaldata, fornisce buona quantità di fenilacetilene, purchè si osservino alcune precauzioni speciali. Ottenni i migliori risultati nelle seguenti condizioni. Una canna a combustione riempita di calce viva (circa 150 gr.) si unisce con un collettore, raffreddato con acqua, e col palloncino a distillazione contenente circa 25-30 gr. di composto clorurato; si porta al rosso la calce facendo contemporaneamente il vuoto nell'apparecchio e si lascia indi raffreddare la canna mantenendo la temperatura al di sotto del rosso. Si incomincia allora a riscaldare cautamente il palloncino a distillazione in bagno ad olio: poco sopra 100^0 si nota forte sviluppo di gas (HCl), ma dopo poco tempo il manometro risale di nuovo e si può spingere la temperatura del bagno. Il liquido entra in ebollizione fra i 130^0 e 140^0 con forti sussulti, onde è conveniente riempire il palloncino di amianto; è bene altresì condurre la distillazione in modo che duri circa $^3/_4$ d'ora, altrimenti una parte del prodotto clorurato sfuggirebbe all'azione della calce. Questa dal suo canto deve essere riscaldata in modo da assumere durante la distillazione una colorazione grigia e non già nera, la quale ultima indicherebbe decomposizione profonda e rendimento piccolo di fenilacetilene. Per tutta l'operazione si impiega circa 1 $^1/_2$ ora.

Il liquido riunitosi nel collettore, saggiato con la perla all'ossido di rame, deve dare reazione negativa per il cloro o indicarne solo tracce, trattato poi con acqua dovrà galleggiare. In caso contrario occorre sottoporlo ad una nuova distillazione sulla calce che evidentemente porta con sè nuova perdita.

L' olio brunastro, asciugato in soluzione eterea su cloruro di calcio viene frazionato, dopo l'eliminazione del solvente, e si scinde finalmente in due porzioni principali bollenti a $138-145^0$ (fenilacetilene) ed a $190-205^0$; quest' ultima è leggermente clorurata, ma contiene come costituente principale acetofenone solidificabile. Nelle

porzioni intermedie trovasi ancora del fenilacetilene che può ricavarsi mediante il cloruro ramoso ammoniacale (1).

Ho potuto constatare che l' acetofenone ricavato non proviene dall' azione incompleta del percloruro di fosforo, ma che esso si forma durante la distillazione del prodotto alogenato sulla calce. Clorurando infatti a freddo l'acetofenone con eccesso di pentacloruro, il prodotto risultante contiene pressochè la quantità teorica di alogeno.

Gr. 0,4110 di sostanza, essiccata nel vuoto su potassa, diedero gr. 0,6613 di AgCl.

Cioè in cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_8Cl_2$
Cl	39,81	40,57

Dopo la distillazione sulla calce riscontrai invece il 20 $^0/_0$ di acetofenone cristallizzabile.

Non è improbabile che quest'acetofenone si generi per addizione del fenilacetilene già formato con l'acqua che si produce per azione dell'acido cloridrico sull'ossido calcico, in modo simile come il fenilacetilene viene idratato dall'acido solforico.

Il fenilacetilene bollente a 138-145^0 è discretamente puro. Rettificato ancora distilla in massima parte alla temperatura corretta di 141-143^0, pressione ridotta a zero = 759,6 mm.

Gr. 0,3146 di sostanza diedero gr. 1,0842 di CO_2 e gr. 0,1669 di H_2O.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per C_8H_6
C	93,99	94,11
H	5,96	5,88
	99,95	99,99

Occorrendomi per alcune esperienze del prodotto purissimo ne preparai il composto ramoso con soluzione idroalcoolica di cloruro ramoso ammoniacale operando in ambiente di idrogeno, raccolsi il

(1) Glaser. Annalen 154, 158.

sale, lo lavai rapidamente con alcool ed acqua e, dopo averlo sospeso nell'acqua, estrassi le sostanze estranee con etere. Dal sale ramoso così purificato ebbi con l'acido cloridrico diluito il fenilacetilene perfettamente puro, bollente tutto a 141-142° (corretto), sotto la pressione ridotta a 0° di 758,9 mm.

In quanto al rendimento, esso è assai inferiore al teorico. Da 80 gr. di acetofenone ebbi gr. 32 di fenilacetilene, cioè 47 % della teoria. In altre preparazioni ebbi:

da 120 gr. di acetofenone gr. 41 di fenilacetilene (40 %)
da 200 „ „ „ 90 „ (53 %)

Questo metodo di Morgan però è assai comodo per la speditezza con cui in breve tempo si ha notevole quantità di prodotto puro, sacrificando, s'intende, un po' più di acetofenone.

Bijoduro di fenilacetilene. Fenilacetilene e jodio reagiscono fra di loro facilmente o che ambidue si trovino in soluzione o che sia disciolto uno solo dei due corpi.

Porzioni di 2 gr. di fenilacetilene furono aggiunte ciascuna di gr. 5 di jodio (quantità equimolecolari) e rispettivamente di 100 cc. di acido acetico, alcool, solfuro di carbonio e soluzione concentrata di joduro potassico.

Di queste soluzioni di jodio sembra che reagisca più rapidamente quella io joduro potassico, poichè già dopo 16 ore il fenilacetilene, che prima galleggiava sulla soluzione bruna di jodio, si era trasformato in una massa solida pesante, nel mentre il liquido soprastante conteneva pochissimo jodio. — Dalle soluzioni in a'cool ed acido acetico nei giorni successivi andavansi deponendo cristalli tabulari poco colorati, diminuendo il colore della soluzione di intensità. Per l'acido acetico la reazione parve completa dopo 5, per l'alcool dopo 8 giorni (1). La soluzione in solfuro di carbonio era ancora fortemente colorata dopo 15 giorni, ma distillato il solvente trovai che la reazione era avvenuta in massima parte.

I diversi prodotti così ottenuti vennero separati dalle soluzioni soprastanti, e decolorati con soluzione di anidride solforosa. I li-

(1) In soluzione concentrata la combinazione avviene più rapidamente e con sviluppo di calore. 1 gr. di idrocarburo sciolto in 10 cc. di alcool e gr. 2,5 di jodio fornirono il bijoduro già dopo 6 ore.

quidi acetici e alcoolici, alla loro volta, furono versati in acqua e la sostanza solida, precipitatasi, decolorata con anidride solforosa e poi con idrato potassico che agisce più prontamente.

Ebbi in tal modo sei diverse porzioni che sottoposi separatamente alla cristallizzazione frazionata dall' acido acetico (2 : 1) o dall'alcool 80 %. È necessario di saturare queste soluzioni ad una temperatura non superiore a 80°, cioè appena più elevata del punto di fusione della sostanza, onde impedire che la sostanza, dapprima bianchissima, assuma un colore che può arrivare fino al giallo-scuro. Conviene pure tenere le soluzioni al bujo durante la cristallizzazione. Se, non ostante queste precauzioni, si manifesta colorazione, basta aggiungere qualche goccia di soluzione di anidride solforosa.

Le ventiquattro porzioni così ricavate fondevano costantemente a 76°; e giacchè non potei riscontrare nelle acque madri nessun altro corpo solido od oleoso, bisogna concludere che nell' azione del jodio sul fenilacetilene si forma il solo joduro fus. a 76°.

Le analisi, che quì riporto, furono eseguite sopra porzioni differenti. Il jodio venne determinato sia col metodo di Carius, sia riscaldando a 100° e per 6 ore il prodotto in tubo chiuso con soluzione di nitrato argentico nell' alcool 80 % e lavando indi il joduro formatosi con alcool a 80 e poi con alcool assoluto. Osservai che in tali condizioni tutto il jodio viene eliminato, mentre, quando non si opera sotto pressione, una parte non reagisce col sale di argento.

I. gr. 0,4057 di sostanza diedero col metodo di Carius gr. 0,5239 di AgJ e gr. 0,0044 di Ag metallico.

II. gr. 0,2934 di sostanza, riscaldati in tubo chiuso con soluzione idroalcoolica di $AgNO_3$, diedero gr. 0,3778 di AgJ e gr. 0,0045 di Ag.

III. gr. 0,5622 di sostanza diedero gr. 0,5544 di CO_2 e gr. 0,0921 di H_2O.

E su cento parti :

	trovato			calcolato per $C_8H_6J_2$
	I.	II.	III.	
J	71,04	71,37	—	71,35
C	—	—	26,90	26,96
H	—	—	1,82	1,68

Il peso molecolare fu determinato col metodo di Raoult in soluzione acetica.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente	Peso molecolare
1,1746	0°,125	0,1064	366
2,0408	0°,22	0,1077	362

Mentre per $C_8H_6J_2$ si calcola:

Peso molecolare = 356

Al composto compete dunque la formula semplice.

Il bijoduro di fenilacetilene è un corpo solido che cristallizza in piccole laminette leggere incolore. Talvolta, per lento svaporamento di soluzioni diluite in acido acetico glaciale si ottengono lamine lunghe che presentano l'aspetto di aghi appiattiti. Ha odore grato di fiore che rammenta quello di viole. Alla luce si colora dopo poco tempo in rosaceo e, se l'azione è prolungata, diventa bruno. Fonde a 76° in liquido incoloro; spingendo indi la temperatura la sostanza va man mano colorandosi, finchè a 150° elimina vapori di jodio [1]. È molto solubile nei solventi ordinarii tranne che nell'acqua. Passa lentamente col vapore d'acqua e, se il prodotto era colorato, si elimina prima quel po' di jodio che gli comunicava il colore, mentre la sostanza che poi viene trasportata è perfettamente incolore.

Azione del jodio in presenza di acido jodico Potendosi supporre che il bijoduro descritto si fosse formato tanto per addizione diretta di jodio e fenilacetilene quanto per jodurazione del fenilacetilene e susseguente addizione di HJ, ripetei la preparazione in presenza di acido jodico, reazione questa che avrebbe forse anche permesso di isolare il fenilacetilene monojodurato [2]. Impiegai per queste esperienze il fenilacetilene purissimo ottenuto mediante il suo sale ramoso.

[1] La facilità con cui questo composto elimina jodio è dimostrata in oltre delle esperienze fisiologiche che il mio egregio collega Dott. Lazzaro ha voluto istituire.

Il bijoduro di fenilacetilene si comporta nell'organismo a un dipresso come il jodio libero.

[2] Liebermann e Sachse. Berichte 24, 4115.

In un apparecchio agitatore mosso da piccola turbina vennero disposti dei palloncini contenenti un miscuglio di gr. 5 di jodio e gr. 10 di acido jodico finamente polverizzati; aggiunsi rapidamente in ciascuno gr. 2 di fenilacetilene disciolto in 50 cc. di alcool assoluto e misi subito in moto l' apparecchio. Dopo circa 20 ore l'alcool essendo rimasto poco colorato, filtrai, precipitai con acqua e decolorai con qualche goccia di anidride solforosa. La sostanza solida bianca non conteneva traccia di olio e cristallizzata frazionatamente dall'alcool acquoso o dall'acido acetico (2 : 1) si mostrò costituita dal solo bijoduro di fenilacetilene fus. a 76°.

All'analisi :

I. gr. 0,3551 di sostanza fornirono gr. 0,4680 di AgJ.

II. gr. 0,4257 di sostanza diedero gr. 0,4189 di CO_2 e gr. 0,0686 di H_2O.

Cioè in 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_8H_6J_2$
	I.	II.	
J	71,22	—	71,35
C	—	26,84	26,96
H	—	1,79	1,68

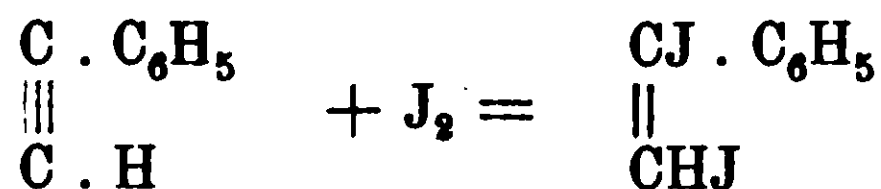
Ossidazione col miscuglio cromico. Non potendosi escludere il caso che in presenza di acido jodico il jodio avesse sostituito qualche atomo del nucleo benzenico ossidai il bijoduro dovendosi formare nel caso affermativo un acido jodobenzoico, nel caso contrario invece acido benzoico. — Il prodotto fu riscaldato per circa 3 giorni con eccesso di miscuglio cromico in un palloncino munito di canna lunga; il liquido, neutralizzato, venne indi agitato con etere, che asportò piccola porzione di sostanza inalterata, e finalmente reso fortemente acido ed estratto di nuovo con etere. Da questo si ebbe l'acido, che, cristallizzato dall'acqua e sublimato, si fuse a 118-119°; non conteneva alogeno e mostrava tutte le proprietà dell' acido benzoico.

Nel bijoduro di fenilacetilene dunque il jodio trovasi tutto nella catena laterale.

Dalla esperienza con l'acido jodico risulterebbe che i due atomi di jodio sono entrati nella molecola del fenilacetilene per semplice

addizione, poichè resta esclusa la possibilità che in questa reazione intervenga acido jodidrico.

L' alogeno dovrebbe perciò essere distribuito simmetricamente nel residuo acetilenico

$$\begin{matrix} C\,.\,C_6H_5 \\ ||| \\ C\,.\,H \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} CJ\,.\,C_6H_5 \\ || \\ CHJ \end{matrix}$$

Pur non di meno, per potere procedere col rigore necessario, volli dimostrare direttamente la posizione dei due atomi di jodio e vi riuscii mediante le reazioni colla polvere di zinco e col cloruro mercurico.

Azione della polvere di zinco. La polvere di zinco (Zinkstaub) non reagisce sensibilmente a freddo con le soluzioni alcooliche del bijoduro; lasciando però per qualche tempo a ricadere, il jodio viene tolto completamente. Riporto un'esperienza quantitativa:

Gr. 1,4600 di bijoduro furono riscaldati con eccesso di polvere di zinco ed alcool per 3 ore a b. m. ed in apparecchio a ricadere.

Indi si aggiunse alcool e si distillò; il liquido distillato diede con soluzione acquoso-alcoolica di cloruro ramoso abbondante precipitato del composto ramoso di fenilacetilene. Si ripetè la distillazione con alcool fino a che questo non conteneva più tracce di fenilacetilene (circa 4 a 5 distillazioni), si raccolse e si lavò rapidamente il sale ramoso. Decomposto questo finalmente con acido solforico, si determinò, secondo Glaser [1], il rame allo stato metallico; pesava gr. 0,2560 corrispondenti a gr. 0,4118 di fenilacetilene. Nel residuo della distillazione, contenente eccesso di zinco, disciolto cautamente in acido nitrico e aggiunto di un po' di soluzione di anidride solforosa, si determinò il jodio. Il joduro di argento ricavato ammontava a gr. 1,9244.

E riferendo a 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_6J_2$
Fenilacetilene	28,1	28,64
Jodio	71,23	71,35

[1] Annalen **154**, 158.

È noto che lo zinco toglie l'alogeno ai composti organici bialogenati solo quando i due atomi di alogeno si trovano legati a due atomi di carbonio contigui venendosi a stabilire così fra questi un legame di ordine superiore.

Azione del cloruro mercurico. La facilità con cui il bijoduro di fenilacetilene elimina jodio quando viene riscaldato, faceva prevedere che anche facilmente esso avrebbe fornito per azione del cloruro mercurico un composto clorurato, il quale a seconda del posto che occupavano gli atomi di alogeno, avrebbe dovuto essere identico col diclorostirolo simmetrico di Dyckerhoff [1] oppure un derivato asimmetrico, non ancora descritto, dello stirolo.

Ed infatti riscaldando in tubi chiusi il bijoduro di fenilacetilene con acqua e cloruro mercurico si separa abbondante quantità di joduro mercurico, ma occorre limitare il riscaldamento per potere isolare lo stirolo clorurato che in contatto con l' acqua calda, e ancora più facilmente colla soluzione di sublimato, si altera dando luogo ad una sostanza clorurata polverosa bruna, frammista a resine. Per questa ragione anche il rendimento in stirolo clorurato è assai scarso. Da circa 90 gr. di bijoduro di fenilacetilene ne potai ricavare appena 12 grammi.

Ecco le condizioni più favorevoli in cui ottenni tale composto. Gr. 5 di bijoduro di fenilacetilene, gr. 10 di sublimato e 30 cc. di acqua si riscaldano per 2 ore in tubo chiuso a 110-120°. Una parte del bijoduro rimane inalterata, ma conviene arrestare la trasformazione a questo punto. Si riunisce il contenuto di vari tubi e si distilla in corrente di vapor d' acqua, col quale passa presto un olio giallognolo ed indi il bijoduro di fenilacetilene meno volatile, mentre nel pallone rimane la sostanza bruna polverosa.

L' olio, contenente ancora del bijoduro, sottoposto allo stesso trattamento per altre due volte, lascia indietro la massima parte del secondo, diminuisce però notevolmente di quantità trasformandosi nella sostanza bruna non volatile; indi lo si separa e si lascia asciugare nel vuoto sull' acido solforico evitando il contatto con cloruro di calcio. Alla distillazione passa fra 220-225° e, dopo alcune rettificazioni, quasi tutto a 222°.

All'analisi diede i seguenti risultati :

[1] Berichte 10, 120, 533.

Gr. 0,2187 di sostanza diedero gr. 0,3539 di AgCl.

Cioè in 100 parti:

	trovato
Cl	40,97

Questi numeri conducono alla formola di un diclorostirolo $C_6H_5C_2HCl_2$ pel quale si calcola su cento parti:

$$Cl = 41,04$$

Il punto di ebolliziono e le proprietà del prodotto indicherebbero poi che esso sia il diclorostirolo simmetrico di Dyckerboff ([1]).

Per comprovare meglio questa identità ripetei le esperienze che il citato autore istituì col cloro e col bromo.

Il cloro venne assorbito dal composto tenuto a 0°. Distillato indi il nuovo prodotto della reazione sino a che non si eliminò più acido cloridrico, lavato, asciugato e rettificatolo, diede all' analisi:

Gr. 0,2241 di sostanza fornirono gr. 0,4608 di AgCl.

E su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_5Cl_3$
Cl	50,88	51,32

Questi dati corrispondono al *percloroetilene fenilato* $C_6H_5CCl : CCl_2$ che Dyckerhoff ebbe nelle identiche condizioni.

Simile fu anche l'azione del bromo: unendo quantità equimolecolari di questo elemento e di biclorostirolo ottenni il bromocomposto, cristallizzato in laminette translucide, che per il riposo si liquefeco di nuovo eliminando idracido.

Tutte queste reazioni mostrano che il prodotto da me ottenuto per azione del cloruro mercurico sopra il bijoduro di fenilacetilene è il diclorostirolo simmetrico $C_6H_5.CCl : CHCl$; e da ciò devesi concludere che nel bijoduro di fenilacetilene i due atomi di jodio si trovano legati ai differenti atomi di carbonio della catena laterale.

Stabilita in tale modo la costituzione del bijoduro di fenilace-

([1]) loc. cit.

tilene fusibile a 76°, istituii alcune altre esperienze dirette a dare principalmente luce sulla configurazione stereochimica di questo composto ed a ricercare un possibile isomero di cui nella preparazione con jodio e fenilacetilene non se ne era potuto riscontrare traccia. A questo scopo da un canto eliminai dall'acido dijodocinnamico di Liebermann e Sachse (1) $C_6H_5.CJ:CJ.COOH$ anidride carbonica e dall'altro feci avvenire la combinazione del monojodofenilacetilene $C_6H_5.C \vdots CJ$ (2) con l'acido jodidrico.

Acido dijodocinnamico. (Bijoduro dell' acido fenilpropiolico). Per la preparazione di questo prodotto mi sono servito delle indicazioni di Liebermann modificando alquanto il metodo di depurazione dei vari composti che occorrono e che si formano in questa reazione.

Anzitutto il bibromuro dell' etere cinnamico necessario per ottenere l' *acido fenilpropiolico*, io lo ebbi in quantità teoretica e perfettamente puro operando in soluzione di solfuro di carbonio non incorrendo così negli inconvenienti inevitabili quando si seguano le prescrizioni di Perkin (3). In quanto al trattamento di questo etere con la potassa alcoolica devo confermare le osservazioni di Liebermann per quello che riguarda la quantità di idrato e la durata della reazione; però preferisco di procedere in seguito nel modo seguente. Distillo la soluzione alcoolica, contenente eccesso di idrato potassico, sino a piccolo volume, sciolgo il residuo in acqua, filtro due volte e precipito l' acido. Le piccole porzioni di acetofenone e fenilacetilene formatisi sono trascurabili e si eliminano facilmente. L' acido fenilpropiolico si ottiene in quantità quasi teoretica ed è, dopo 2 cristallizzazioni, perfettamente puro, nel mentre operando come vuole Liebermann, facendo cioè solidificare l'acido su piatti porosi, sono andato sempre incontro a perdite rilevanti.

Nella preparazione del *joduro ferroso anidro* (4), reagente indispensabile per provocare l'addizione del jodio coll'acido fenilpropiolico, evitai le grandi perdite di jodio capovolgendo sul crogiuolo, conte-

(1) Berichte **24**, 4112.
(2) Id. 4115.
(3) Journ. of the Chem. Soc. **45**, 172.
(4) Secondo Carius e Waaklyn, Annalen **120**, 69.

nente la limatura di ferro riscaldata, un largo imbuto, aspirando i vapori con forte tiraggio e condensandoli in tubi ad U raffreddati. Il joduro formato veniva polverizzato rapidamente e conservato in tubicini che si chiudevano alla lampada.

Per la purificazione dell' acido dijodocinnamico grezzo, come lo si ottiene dopo svaporamento del solfuro di carbonio, l'autore non dà indicazioni; vi è contenuto joduro ferroso, ferro e pochissimo acido fenilpropiolico anche quando la reazione si è fatta durare più dei 10 giorni prescritti. Se il prodotto si sottopone senz' altro alla cristallizzazione scolorando con SO_2, si forma, per eliminazione di jodio, quantità non insignificante d'acido fenilpropiolico che in ultimo si depone assieme al suo bijoduro. Mi sembrò perciò necessario di pestare dapprima il prodotto grezzo, lasciarlo a contatto di soluzione di anidride solforosa e di eliminare prima della cristallizzazione l' acido fenilpropiolico. A questo si riesce in due modi, o riscaldando tutto il composto a più riprese con poca acqua che scioglie quasi solo l'acido fenilpropiolico, o meglio triturandolo in presenza di soluzione di idrato sodico, la quale forma il sale insolubile del dijodocomposto asportando quello dell' acido fenilpropiolico. Indi si acidifica, si raccoglie e si cristallizza l' acido dijodocinnamico da un miscuglio di alcool ed acqua a parti eguali decolorandolo con qualche goccia di soluzione di anidride solforosa. Esso si presenta allora coll'aspetto di grandi lamine madreperlacee bianchissime, che alla luce facilmente si colorano; fonde a 172° ed ha tutte le proprietà descritte da Liebermann e Sachse.

Ho tentato anche l'altro metodo proposto dagli stessi autori [1], cioè il riscaldamento dell' acido fenilpropiolico con jodio e joduro ferroso in tubo chiuso, ma non ebbi buoni risultati. Il tubo contenente le 3 sostanze, dopo essere rimasto per 1 ora a 140°, lasciò sfuggire all'apertura molta anidride carbonica e dal prodotto della reazione non potei ricavare altro che carbone ed acido benzoico. Essendo gli autori occupati ancora con questo studio io non vi insistetti.

Azione dell'acido cloridrico diluito. Per eliminare dall' acido dijodocinnamico il carbossile lo riscaldai dapprima con acido cloridrico 1 : 10 in tubi chiusi a 120° non avvenendo ancora trasfor-

[1] Loco citato. Nota a pie' di pagina.

mazione sensibile alla temperatura del bagno maria. Aprendo i tubi constatai forte pressione ed il liquido era colorato intensamente da jodio. Alcalinizzai leggermente il contenuto e distillai in corrente di vapore d'acqua, che trasportò piccole quantità di olio dall'odore dell'acetofenone.

Infatti raccolto disseccato e raffreddato, si solidificò completamente al contatto di un cristallino di acetofenone e si fuse a 20°.

Nel pallone della distillazione a vapor d'acqua rimase una massa brunastra resinosa che indurì rapidamente.

Fu ripetutamente sciolta in benzene e precipitata con ligroina, infine precipitata con etere dalla soluzione benzenica e cristallizzata dall' etere bollente. Si presentava sotto forma di laminette appena colorate, fusibili a 169°.

Gr. 0,1612 di sostanza fornirono gr. 0,5557 di CO_2 e gr. 0,0870 di H_2O.

Cioè su 100 parti :

	trovato
C	94,02
H	6,00
	100,02

Questi numeri conducono alla formola del fenilacetilene C_8H_6 per la quale si calcola in cento parti :

C	94,11
H	5,88
	99,99

Senza dubbio trattavasi quì di un suo polimero; questo fu riconosciuto per il trifenilbenzene (1) $C_6H_3(C_6H_5)_3$, del quale ha il punto di fusione e fra le proprietà quella di dare un bromoderivato. Infatti aggiungendo alla soluzione nel solfuro di carbonio la quantità di bromo corrispondente ad 1 molecola ebbi per svaporamento il bromocomposto, che cristallizzato dall'alcool fondeva a 103° (Berthold ed Engler 104°).

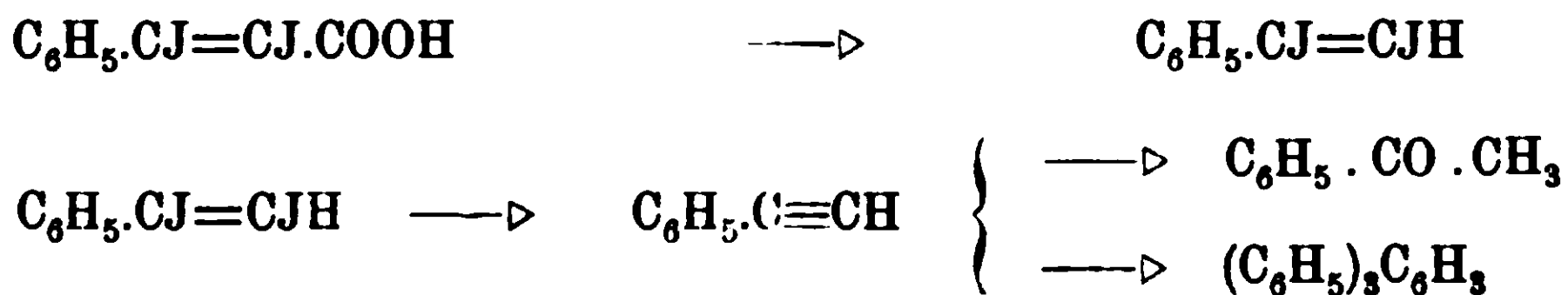
(1) Berthold e Engler, Berichte 7, 1123.

Par maggiore riconferma vi determinai il bromo:
Gr. 0,1188 di sostanza diedero gr. 0,0573 di AgBr
E per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{17}Br$
Br	20,55	20,78

Importa intanto notare che nella reazione sudescritta si forma oltre ad anidride carbonica e jodio dell'acetofenone, il quale deve provenire indubbiamente da un bijoduro di fenilacetilene per eliminazione di jodio ed addizione di 1 molecola d'acqua al fenilacetilene formatosi. Essendo stato ottenuto il trifenilbenzene per la prima volta dall' acetofenone è facile supporre che anche in questo caso il primo corpo si sia formato dal secondo. Io credo però, viste le condizioni speciali in cui operarono i suoi scopritori, che esso risulti dalla riunione di 3 molecole di fenilacetilene allo stato nascente, mentre, come è noto, gli acidi diluiti non provocano questa reazione quando il fenilacetilene è già formato, e quelli concentrati, lo resinificano. Queste reazioni sarebbero espresse dalle seguenti formole:

$$C_6H_5.CJ{=}CJ.COOH \longrightarrow C_6H_5.CJ{=}CJH$$

$$C_6H_5.CJ{=}CJH \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}CH \left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_3 \\ \longrightarrow (C_6H_5)_3C_6H_3 \end{array} \right.$$

Azione dell' acqua. Non essendo riuscito a ricavare dall' acido dijodocinnamico, per azione dell' acido cloridrico diluito, un bijodostirolo, sperimentai l' azione dell' acqua in tubi chiusi. Questa reazione procede in modo diverso a seconda della sua durata e della temperatura in cui la si fa avvenire. Eliminando, come dissi prima, il bijoduro di fenilacetilene il jodio verso 150°, riscaldai sempre al di sotto di questa temperatura.

Riscaldamento a 140°. Gr. 10 di acido bijodocinnamico, divisi in 4 tubi, e 40 cc. di acqua per ciascuno vennero tenuti per 4-5 ore a 140°. Il liquido era colorato per jodio, i tubi mostravano pressione e contenevano, al fondo del liquido acqnoso, un miscuglio di olio e di cristalli. L' olio fu decantato ed i cristalli asciuttati su lastra

porosa. Cristallizzati dall'acido acetico acquoso, aggiunto di nn po' di soluzione di anidride solforosa, si deposero in forma di aghi grossi, colorati in giallognolo e fusibili a 106°. L'analisi e le proprietà dimostrarono che il corpo in parola era il bijoduro del monojodofenilacetilene $C_6H_5.CJ:CJ_2$ descritto da Liebermann e Sachse (1) come sostanza fondente a 108°.

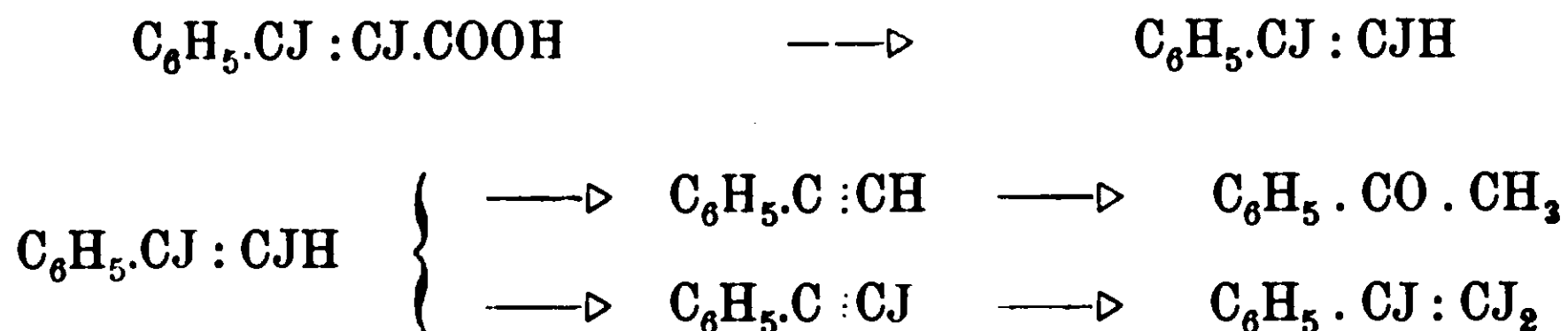
Gr. 0,2306 di sostanza fornirono gr. 0.3106 di AgJ e gr. 0,0121 di Ag metallico.

	trovato %	calcolato per la formola $C_8H_5J_3$
J	78,92	79,12

L'olio separato da questi cristalli fu riconosciuto per acetofenone contenente in soluzione ancora del corpo cristallizzabile.

In questa reazione adunque, a differenza di quella coli' acido cloridrico, oltre all' eliminazione di jodio da un bijoduro di fenilacetilene formatosi, deve avvenire anche quella di acido jodidrico, per cui è possibile la formazione del monojodofenilacetilene e poi del suo bijoduro secondo lo schema:

$$C_6H_5.CJ:CJ.COOH \longrightarrow C_6H_5.CJ:CJH$$

$$C_6H_5.CJ:CJH \left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow C_6H_5.C:CH \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_3 \\ \longrightarrow C_6H_5.C:CJ \longrightarrow C_6H_5.CJ:CJ_2 \end{array} \right.$$

Riscaldamento a 110°. Che dall' acido dijodocinnamico si forma effettivamente un bijodostirolo lo potei dimostrare limitandone il riscaldamento con l'acqua a 110° ed a 2 ore. Una parte dell'acido dijodocinnamico rimase inalterata, ma non conviene spingere la reazione sino alla fine. Il contenuto dei tubi, appena colorato, venne riscaldato con carbonato di calcio, che portò in soluzione l' acido inalterato, ed indi estratto con etere. Svaporato il solvente si cristallizzò dall' acido acetico il residuo solido ottenuto scolorando con acido solforoso e si ebbe il bijoduro di fenilacetilene più sopra descritto, fusibile a 76° e con tutte le sue proprietà caratteristiche.

(1) Berichte 24, 4115.

Monojodofenilacetilene ed acido jodidrico. Questa reazione secondo tutte le previsioni doveva procedere in modo analogo a quella coll' acetilene monojodurato, il quale, come fu dimostrato ([1]), per azione dell'acido jodidrico acquoso e freddo fornisce il bijoduro di acetilene $C_2H_2J_2$; il bijoduro di fenilacetilene risultante avrebbe dovuto avere una configurazione diversa da quello fusibile a 76^0 e conseguentemente anche proprietà alquanto differenti.

L'esperienza però non confermò del tutto questa previsione, ma i risultati hanno, a mio modo di vedere, una certa importanza riguardo alle attuali idee sulla formazione di composti stereoisomeri.

Il *monojodofenilacetilene* occorrente lo preparai secondo Liebermann e Sachse ([2]) per riscaldamento del dijodocinnamato di argento C_6H_5.CJ:CJ.COOAg, quasi secco, a 70-80^0.

Osservai a questo proposito che nella precipitazione del sale argentico dalla soluzione del sale calcico è conveniente di raffreddare quest'ultima con neve; il sale di argento si ottiene così bianchissimo, mentre a contatto di liquidi alla temperatura ordinaria (da 16-24^0) subisce già parziale decomposizione ingiallendo fortemente e causando in tal modo perdite rilevanti. Lo si asciuga ancora freddo su carta sugante e lo si decompone non più tardi di 12 ore dopo la preparazione.

La costituzione di questo corpo oleoso venne dai citati autori dimostrata indirettamente. Abbisognando però conoscere con sicurezza la disposizione degli atomi nella molecola del detto corpo istituii apposite esperienze che trovansi descritte in altra memoria ([3]) e che comprovano la formola C_6H_5 . C : CJ stabilita dagli scopritori.

L'acido jodidrico acquoso concentrato altera profondamente il monojodofenilacetilene sia a freddo che a caldo. Gr. 5 di jodofenilacetilene e 100 gr. di acido jodidrico concentrato commerciale reagirono alla temperatura dell' ambiente lentamente con eliminazione di jodio, e dopo 24 ore il monojoduro si era trasformato in una massa peciosa semifluida, dalla quale non potei ricavare nes-

([1]) Paternò e Peratoner, Gazz. chim. **19**, 588.

([2]) Berichte **24**, 4115.

([3]) In questo stesso fascicolo.

sun corpo jodurato. Porzioni uguali delle due sostanze, tenute a bagnomaria, subirono questo cambiamento già dopo 2 ore.

Dopo alcuni altri tentativi infruttuosi feci agire l'acido jodidrico in soluzione acetica. Sciolsi gr. 10 di monojodofenilacetilene in 100 cc. di acido acetico glaciale, raffreddai vicino al punto di congelamento dèlla soluzione (15-17^0) e feci passare per circa $^1/_2$ ora acido jodidrico gassoso secco. Questa soluzione fu chiusa in tubo saldato alla lampada, lasciata a riposo per circa otto giorni ed indi sottoposta per altre due volte allo stesso trattamento. Il liquido, tenuto al bujo, erasi appena colorato e spandeva all'apertura del tubo densi fumi; versato in acqua fredda, ingenerò un abbondante precipitato di sostanza semisolida, che alla luce andavasi colorando in rossiccio; venne indi alcanilizzato leggermente con potassa. La sostanza fu raccolta, liberata dall'olio su lastra porosa e finalmente cristallizzata dall' alcool acquoso o dall' acido acetico (2 : 1) senza aggiungere acido solforoso. Si depose con l'aspetto e le proprietà del bijoduro di fenilacetilene già descritto, di cui aveva anche il punto di fusione a 76^0 e la composizione.

Il rendimento fu soddisfacente ottenendosi gr. 10 circa di bijoduro, mentre la quantità teoretica sarebbe gr. 15,6.

Gr. 0,1610 di sostanza diedero gr. 0,2120 di AgJ.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_6J_2$
J	71,17	71,35

Discussione dei resultati. Da quanto ho sopra esposto risulta prima di tutto che la formazione del bijoduro di fenilacetilene, composto in cui il jodio è distribuito simmetricamente, dal monojodofenilacetilene ed acido jodidrico, non procede secondo le regole che ordinariamente si ammettono per simili reazioni. Le esperienze principali, istituite a questo scopo dal Reboul [1], mostrano che quando si fa avveuire l'addizione di un composto non saturo alogenato con l' acido jodidrico acquoso molto concentrato e freddo, il jodio va ad unirsi con l' atomo di carbonio non alogenato, quando invece questa reazione si fa con acido più diluito ed

[1] Annalen **155**, 29, 212.

a temperatura più elevata, il jodio si lega all' atomo di carbonio già alogenato dando un composto asimmetrico. Il comportamento della soluzione acetica di acido jodidrico non fu studiato finora, ma devesi, a mio parere, paragonare a quello della soluzione acquosa più diluita, essendo assai poco considerevole la quantità di acido jodidrico che nell'acido acetico si scioglie, tanto che per avere un discreto rendimento di bijoduro ho dovuto più volte saturare con acido jodidrico la soluzione acetica del monojodofenilacetilene.

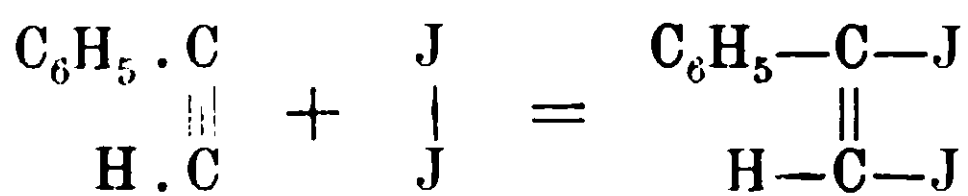
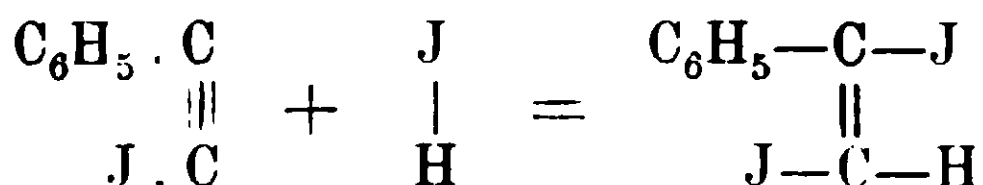
Percui, secondo la regola del Reboul, sarebbe da aspettarsi la formazione di un composto asimmetrico $C_6H_5.CH:CJ_2$; l'esperienza invece dimostra che gli atomi di jodio sono distribuiti simmetricamente nella catena laterale.

Il bijoduro che si forma da jodofenilacetilene ed acido jodidrico, è identico col composto ottenuto per *sola addizione* di jodio col fenilacetilene in presenza di acido jodico. Questo modo di considerare il bijoduro come prodotto di addizione dell'alogeno col fenilacetilene viene inoltre avvalorato dal fatto che lo stesso composto si forma dall'acido dijodocionamico; poichè considerando la formola dell' acido fenilpropiolico $C_6H_5.C:C.COOH$ risulta chiaramente che da esso può derivare il dijodocinnamico solamente per *addizione* di jodio.

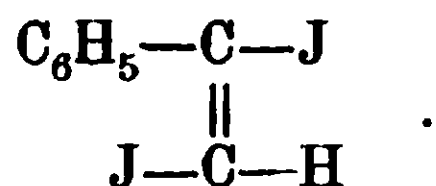
Queste reazioni rappresentate mediante configurazioni stereometriche corrisponderebbero agli schemi:

$$\begin{matrix} C_6H_5.C \\ \vert\vert\vert \\ H.C \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ \vert \\ J \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-C-J \\ \vert\vert \\ H-C-J \end{matrix}$$

e

$$\begin{matrix} C_6H_5.C \\ \vert\vert\vert \\ J.C \end{matrix} + \begin{matrix} J \\ \vert \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-C-J \\ \vert\vert \\ J-C-H \end{matrix}$$

i quali indicherebbero che nelle dette condizioni si dovrebbero formare due *diversi* bijoduri di fenilacetilene stereoisomeri, secondo la nomenclatura di Wislicenus l'uno *piano-* e l'altro *centro-simmetrico.* Ciò di fatti non avviene, dimostrando le mie esperienze che in tutte le reazioni si ottiene *un solo* bijoduro di fenilacetilene. Verrebbe perciò quasi naturale l' idea che essendo uno dei due

bijoduri poco stabile, esso si trasformi con la massima facilità nell'isomero più stabile. Secondo questo modo di vedere bisognerebbe supporre che in alcune reazioni avvenga difatti la formazione di un bijoduro pianosimmetrico, il quale per la sua instabilità si trasformi subito nel bijoduro fusibile a 76°, cui per la maggiore stabilità sarebbe da attribuirsi la configurazione *centrosimmetrica*

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C—J \\ \| \\ J—C—H \end{array}.$$

Ma, esaminando le condizioni delle varie esperienze in cui ottenni il bijoduro, io credo che questa idea non è neppure sostenibile.

La trasformazione di uno dei composti, ritenuti oggidì come stereoisomeri, nel suo isomero avviene per lo più a temperatura relativamente elevata; epperò, se si volesse tener conto dell'azione del calore nell'esperienza coll'acido dijodocinnamico, che fu eseguita a 110°, ciò non si può fare per la reazione in cui feci agire jodio e fenilacetilene in presenza di acido jodico trovandosi tutto l' apparecchio a bassa temperatura [1]; a bassa temperatura avvenne pure la unione del monojodofenilacetilene coll'acido jodidrico.

Nè potrebbesi, per spiegare la trasformazione di un bijoduro pianosimmetrico nella configurazione centrosimmetrica, invocare in in questa reazione il meccanismo elegante immaginato dal Wislicenus, secondo il quale in presenza di acido jodico e jodio il bijoduro formatosi (pianosimmetrico) addizioni J_2 dando un composto saturo, dal quale poi verrebbe eliminato di nuovo jodio con formazione dello isomero centrosimmetrico; giacchè è noto anzitutto che in simili reazioni si ottengono generalmente tutti e due gli isomeri e non uno solo, e si sa inoltre che i composti della serie cinnamica non addizionano ulteriormente jodio. E in appoggio di ciò viene l'esperienza eseguita da Liebermann e Sachse [2] con jodio ed acido fenilpropiolico, nella quale si forma un solo acido

(1) Non avendo sufficiente caduta d'acqua per la turbina motrice dell'apparecchio agitatore dovetti eseguire tale esperienza a pianterreno nel cortile durante l'inverno.

(2) l. c.

dijodocinnamico, nel mentre il bromo (1) nelle stesse condizioni forma composti isomeri.

Esclusa dunque la possibilità di una trasposizione molecolare del bijoduro di fenilacetilene nelle reazioni cennate, bisogna fino a nuova prova ritenere che questo corpo non esiste che in una sola modificazione, la qual cosa certo non sta in armonia con le idee che si hanno attualmente riguardo alle isomerie nello spazio dei composti non saturi a doppio legame, ed indicherebbe anzi che questa teoria, come noi la concepiamo, non corrisponde esattamente ai fatti osservati. Ciò è avvalorato dalle esperienze coll'acetilene e coll'acido fenilpropiolico sopracitate, ed anche col tolano (2), corpi da cui finora si è potuto ricavare un solo bijoduro.

Ora, considerando appunto il tolano e l'acido fenilpropiolico, è da notarsi che il loro comportamento col bromo (e pel tolano anche col cloro) si differenzia notevolmente da quello col jodio, ottenendosi in queste reazioni corpi isomeri. Cade perciò in acconcio la supposizione che questa differenza risieda principalmente nella energia colla quale bromo e cloro reagiscono sopra le sostanze organiche potendone sostituire con somma facilità l'idrogeno, cosa che non fa il jodio. Potrebbero quindi per la loro azione formarsi corpi che non debbano essere riguardati come stereoisomeri; nè, a mio parere, sono sufficienti e rigorose le esperienze fatte con questi corpi allo scopo di vedere in quale modo siano in essi distribuiti gli atomi di alogeno.

Occorre dunque rifare questo lavoro nell'indirizzo indicato, ed io per quanto potrò, cercherò di portarvi un contributo con una serie di ricerche che mi propongo di iniziare nel prossimo anno accademico.

Palermo. Istituto chimico della R. Università.

(1) Roser e Haseloff. Berichte **20**, 1576.

(2) E. Fischer, Annalen **211**, 233.

Sull'addizione del jodio coi derivati dell'acetilene;

di A. PERATONER.

(*Giunta il 2 giugno 1892*).

In una memoria sull' addizione del jodio coll' acido fenilpropiolico (1) Liebermann e Sachse descrivendo il prodotto che risulta dall'unione del monojodofenilacetilene $C_6H_5 . C : CJ$ col jodio fanno rilevare la facilità con cui questa avviene e credono di poterla attribuire al fatto che il monojodofenilacetilene è un derivato di *idrocarburo;* mentre secondo i citati autori l'addizione di jodio avviene difficilmente cogli *acidi* derivanti dall'acetilene. Pur ritenendo che il carbossile nella molecola dell'acetilene possa avere influenza sull' addizione di jodio, a me è sembrato invece che il diverso comportamento dei varii derivati acetilenici in questa reazione debbasi piuttosto attribuire ad un'altra causa. Ed infatti, riunendo sotto questo punto di vista il materiale esperimentale esistente ed istituendo allo scopo ancora alcune esperienze ho potuto constatare che l' addizione di jodio coi derivati dell' acetilene procede relativamente con facilità, quando nella molecola trovasi ancora un gruppo $C \equiv CH$ capace di fornire, per sostituzione dell' idrogeno, i sali argentico o ramoso del composto. Vi si aggiungano ancora quei composti in cui, al posto dell' atomo di idrogeno del gruppo $\equiv CH$, si trovi un atomo di alogeno il quale, come è noto, per azione di AgCl o Cu_2Cl_2 viene eliminato ottenendosi il composto metallico del prodotto non alogenato.

Sarebbe difficile di indicare con precisione quando debbasi ritenere che la reazione col jodio sia avvenuta *facilmente* e quando no, concorrendovi ancora altre cause, come ad es. la solubilità neil' uno o nell' altro solvente, ecc.; ma io credo potersi in massima considerare che quando la reazione è completa in tempo non troppo lungo e senza il bisogno di riscaldamento o dell' impiego di trasportatori di jodio (joduro ferroso ecc.), essa avvenga con facilità.

Uno solo dei fatti finora conosciuti sembra a prima vista che

(1) Berichte **24**, 4112.

non possa rientrare nella regola che cerco di dimostrare, ed è il caso dell'acido propiolico, CH : C . COOH, il quale, pur contenendo il gruppo C$\equiv$CH, secondo l'esperienza di Bruck (1), addiziona il jodio a freddo solo lentamente, occorrendo un riscaldamento a 100° per 5-6 ore in soluzione cloroformica per compiotare la reazione. Però l'identico acido dijodoacrilico CHJ : CJ . COOH fus. a 104° descritto dal citato autore, fu preparato antecedentemente da Homolka e Stolz (2) in condizioni alquanto diverse.

Secondo questi sperimentatori la combinazione del jodio coll'acido propargilico avviene facilmente in soluzione eterea all' ebollizione del solvente, cioè ad una temperatura che non supera i 40°. E quindi devesi concludere che, a differenza degli altri acidi derivati dall'acetileno e non contenenti il gruppo C$\equiv$CH, l'acido propargilico si combina più facilmente col jodio.

Riporto nel seguente quadro i principali derivati dell' acetilene, che addizionano jodio, e le condizioni in cui la reazione avviene.

(1) Berichte **24**, 4120.
(2) Berichte **18**, 2284; p. f. 106°.

Composto	Prodotto jodurato	Punto di fus. o ebollizione	Condizioni della combinazione col jodio
Acetilene $CH : CH$ (1)	$CHJ : CHJ$	p. f. 73°	Temperatura ambiente in breve tempo
Allilene $CH : C . CH_3$ (2)	$CHJ : CJ.CH_3$	p. eb. 198°	Al sole
Joduro di propargile $CH : C . CH_2J$ (3)	$CJH : CJ . CH_2J$	p. f. 40-41°	Al sole con sviluppo di calore
Dipropargile $(CH : C . CH_2)_2$ (4)	$(CHJ : CJ . CH_2)_2$	p. f. 113°	Temp. amb. Sviluppo di calore
Fenilacetilene $C_6H_5 . C : CH$ (5)	$C_6H_5 . CJ : CHJ$	p. f. 76°	Temp. amb. Sviluppo di calore
Jodofenilacetilene $C_6H_5 . C : CJ$ (6)	$C_6H_5 . CJ : CJ_2$	p. f. 108°	Temp. ambiente
Acido propargilico $CH : C . COOH$ (7)	$CHJ : CJ . CO_2H$	p. f. 106°	Verso 40°
Acido bromopropargilico $CBr : C . CO_2H$ (8)	$CBrJ : CJ . CO_2H$	p. f. 160°	Verso 40°
Tolano $C_6H_5 . C : C.C_6H_5$ (9)	$C_6H_5 . CJ : CJ . C_6H_5$	--	Verso 115°
Acido fenilpropiolico $C_6H_5 . C : C.CO_2H$ (10)	$C_6H_5 . CJ : CJ.CO_2H$	p. f. 171°	Con joduro ferroso a 140° o dopo 10 giorni circa alla temp. ambiente.
Acido acetilendicarbonico $CO_2H . C : C.CO_2H$ (11)	$CO_2H . CJ : CJ . CO_2H$	dec. a 192°	5-6 ore a 100°
Acido stearolico $C_{18}H_{32}O_2$ (12)	$C_{18}H_{32}O_2J_2$	p. f. 50-51°	Joduro ferroso. Lentamente
Acido beenolico $C_{22}H_{40}O_2$ (13)	$C_{22}H_{40}O_2J_2$	p. f. 47°	id. id.

(1) Berthelot, Annalen **132**, 122; Sabanejew, Annalen **178**, 118.
(2) Oppenheim, Bulletin **4**, 434.
(3) Henry, Berichte **17**, 1132.
(4) Henry, Berichte **14**, 399.
(5) Peratoner, Gazz. chim. **22**, II, 70.
(6) Liebermann e Sachse, Berichte **24**, 4115.
(7) Homolka e Stolz, Berichte **18**, 2284.
(8) Mabery e Lloyd, Amerio. Journ. **2**, 124.
(9) E. Fischer, Annalen **211**, 233.
(10) Liebermann e Sachse, Berichte **24**, 4112.
(11) Bruck, Berichte **24**, 4118.
(12) Liebermann e Sachse, Berichte **24**, 4116.
(13) Id. id., 4117.

Come si vede, tutti quei derivati dell'acetilene che possono fornire i sali metallici si uniscono col jodio senza che sia necessario di adoperare mezzi più energici, come il riscaldamento a 100^0, il joduro ferroso ecc. Quelli all'incontro, in cui ambidue gli atomi di idrogeno dell' acetilene sono sostituiti con gruppi atomici e che perciò non precipitano più col cloruro ramoso o col nitrato argetico, non forniscono che stentatamente i prodotti di addizione col jodio e solo coll'intervento di altre forze.

Onde vedere se questo comportamento fosse costante anche per gli idrocarburi, preparai i joduri di alcuni acetileni bisostituiti aventi costituzione conosciuta.

Nelle esperienze, che sono per esporre brevemente, ho tenuto principalmente conto delle condizioni in cui avviene la combinazione col jodio. Descriverò infine il prodotto di addizione col jodio del propilacetilene.

Bijoduro di crotonilene. $CH_3.CJ : CJ . CH_3$. Il crotonilene occorrente lo ebbi con ottimo rendimento nelle seguenti condizioni:

In un'autoclave a chiusura di piombo posi un bicchiere sottile, che vi entrava esattamente, vi versai una soluzione di 100 gr. di idrato potassico in 150 cc. di alcool assoluto, aggiunsi gr. 50 di bromopseudobutilene $CH_3.CHBr . CHBr .CH_3$ commerciale e riscaldai a 120^0 per due ore, durante le quali il manometro segnava 7 atmosfere. Prima di aprire l'autoclave la raffreddai con sale e neve, e, versato il contenuto del bicchiere in un palloncino, distillai a b. m. adoperando per il frazionamento un tubo a bolle alto e facendo passare i vapori per un serpentino circondato da miscuglio frigorifero. Il crotonilene così ottenuto contiene appena tracce di bromo e di alcool e può essere senz'altro adoperato.

Gr. 10 di crotonilene furono chiusi in un tubo saldato, con egual volume di alcool e gr. 50 di jodio. Per 3 giorni il liquido bruno rimase inalterato, indi al fondo del tubo si cominciò a raccogliere un piccolo strato di liquido appena colorato, che aumentò di quantità per 10-12 giorni. Fu poscia separato, lavato con anidride solforosa e con acqua, asciugato ed analizzato.

Diede numeri concordanti colla formola

$$C_4H_6J_2$$

Gr. 0,1144 di sostanza diedero gr. 0,1740 di AgJ.

E riferendo a 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_4H_6J_2$
Jodio	82,23	82,46

Questo liquido alla luce si colora rapidamente in rosaceo ed indi in bruno. Alla distillazione bolliva fra 180-190° eliminando molto jodio.

Distillandolo però a pressione ridotta passò tutto alla temperatura di 108-110° (pressione 22 mm.) colorato leggermente in rosa. Conservato in tubo saldato, questo liquido dopo qualche tempo si riscaldò sensibilmente trasformandosi in sostanza solida rossiccia, costituita da grossi cristalli; questi vennero decantati da un po' di olio rimasto inalterato, lavati e spremuti. Così ottenuta la sostanza fondeva a 41°. Cristallizzata dall' alcool o acido acetico acquosi, appena riscaldati, si depose come olio che presto si rapprese in cristalli tabulari, fusibili a 41°,5.

Supponendo che la sostanza primitiva si fosse polimerizzata determinai il peso molecolare del corpo solido ottenuto ed anche la percentuale in jodio, ma dovetti convincermi che trattavasi di un semplice fenomeno di surfusione.

Infatti:

I. gr. 0,2210 di sostanza fornirono gr. 0,3236 di AgJ e gr. 0,0048 di Ag metallico.

II. Una soluzione della sostanza in acido acetico al 2,2221 °/₀ produsse un abbassamento del punto di congelamento = 0°,295.

		trovato	calcolato per la formola $C_4H_6J_2$
I.	J °/₀	82,09	82,46
II.	P.M	293	308

Il bijoduro di crotonilene purificato per cristallizzazione è incolore o appena colorato in rosaceo. Ha odore irritante che però, in piccola quantità, rammenta quello dei lamponi (framboises). È solubile nei solventi ordinarii tranne che nell'acqua. Fonde a 41°,5. Distilla alla temperatura di 111° sotto la pressione di 22 mm.. Quello distillato rimane per alcun tempo oleoso, ma si solidifica

subito e riscaldandosi, quando si introduce un cristallino del solido.

Tetrajoduro di difenildiacetilene $C_6H_5 . CJ:CJ . CJ:CJ . C_6H_5$. Il difenildiacetilene fu preparato, seguendo le prescrizioni di v. Baeyer [1], per l' azione del ferricianuro potassico sul composto ramoso del fenilacetilene. Fondeva a 96°.

Gr. 2 di difenildiacetilene, sciolti in 20 c.c. di solfuro di carbonio, furono aggiunti di gr. 5 di jodio e lasciati a sè per otto giorni. Distillatone indi il solvente e decolorato il residuo con un po' di anidride solforosa, lo si fece bollire con alcool assoluto, nel quale il composto jodurato è pressochè insolubile. L'alcool asportò gr. 1,6 di sostanza inalterata e lasciò indisciolti gr. 0,8 di jodocomposto. In due altre esperienze si prolungò l'azione del jodio per 15 e per 20 giorni, senza che l'addizione di jodio fosse completa: nel primo caso rimasero inalterati gr. 1,1, nel secondo gr. 0,8 per ogni 2 gr. di difenildiacetilene impiegato. Il prodotto jodurato era in tutti i casi identico.

In soluzione alcoolica a freddo la reazione va nell'istesso modo, a 100° invece avviene piú rapidamente.

L'aggiunta di joduro ferroso non ha influenza sul risultato.

Il jodocomposto ottenuto fu cristallizzato dall'acido acetico glaciale in cui è alquanto solubile alla ebollizione.

L'analisi dimostrò che erano entrati nella molecola 4 atomi di jodio.

Gr. 0,3565 di sostanza diedero gr. 0,4450 di AgJ e gr. 0,0120 di Ag metallico.

Cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per	
		$C_{16}H_{10}J_4$	$C_{16}H_{10}J_2$
Jodio	71,39	71,54	55,70

Il tetrajoduro di difenildiacetilene è una sostanza appena colorata in giallognolo, alterabile alla luce. Cristallizza in begli aghetti che fondono a 144° in liquido limpido; verso 150-155° si decompone eliminando jodio. È pochissimo solubile nei solventi ordinari freddi, insolubile nell'acqua.

[1] Baeyer, Landsberg; Berichte 15, 57.

Bijoduro di feniletilacetilene $C_6H_5 . CJ : CJ . C_2H_5$. Il feniletilacetilene fu preparato da Morgan dal composto sodico del fenilacetilene e joduro di etile (1). Per evitare gl'inconvenienti che provenivano dalla grande alterabilità del sale sodico, tentai dapprima la reazione fra il composto argentico ed il joduro d'etile, senza averne però un risultato soddisfacente, percui dovetti ritornare alla reazione di Morgan. Il feniletilacetilene si può avere in discreta quantità e in breve tempo quando si opera nel modo seguente.

Al fenilacetilene, sciolto in etere assoluto e contenuto in una bevutina, si aggiungono lamine di sodio facendo passare idrogeno secco per l' apparecchio. Finito lo sviluppo di idrogeno, dopo 4-6 ore di azione, si toglie il sodio inalterato, si distilla il solvente sempre in corrente di idrogeno, si aggiunge un grande eccesso di joduro d' etile asciutto e si riscalda la bevuta in autoclave a 120-130^0 per 2 ore. Si elimina indi a b. m. l'eccesso di joduro di etile e si aggiunge acqua che lascia indisciolto un olio costituito oltre che dal feniletilacetilene anche da fenilacetilene rigeneratosi. Il prodotto si scinde per distillazione frazionata in due porzioni, di cui quella bollente a temperatura più elevata contiene ancora un po' di fenilacetilene. Allo scopo di purificarla si scioglie nel decuplo volume di alcool e si aggiunge ad una soluzione acquoso-alcoolica di cloruro ramoso ammoniacale, con cui precipita il composto del fenilacetilene. Estraendo con etere si ricava poi il feniletilacetilene perfettamente puro, bollente a 202-204^0 (non corr.), che non precipita più col cloruro ramoso ammoniacale.

A porzioni di 3 gr. del feniletilacetilene sciolte in 20 c.c. di alcool aggiunsi gr. 6 di jodio e lasciai a riposo. Nei giorni successivi andava determinando la quantità di jodio assorbito precipitando parte del liquido alcoolico con acqua ed anidride solforosa ed asciugando l'olio ricavato. Il jodio si combinava assai lentamente: infatti dopo 5 giorni esso ammontava nel prodotto a circa il 10 $^0/_0$ della quantità teorica, dopo 15 a circa il 28 $^0/_0$. Solo dopo 2 mesi la reazione parve completa.

Riscaldando alcool, feniletilacetilene e jodio in tubo chiuso a 100^0 la combinazione avviene dopo circa 8 ore.

(1) Jahresberichte 1876, 398.

Il prodotto oleoso depurato al solito e distillato a pressione ridotta diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2336 di sostanza diedero gr. 0,2847 di AgJ.

Cioè in 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{10}H_{10}J_2$
J	65,91	66,14

Il bijoduro di feniletilacetilene è un liquido che distillato di fresco ha un colore tendente al rossiccio per la presenza costante di jodio libero; col riposo e specialmente alla luce si colora in brunastro. Ha odore aromatico grato. Non si solidificò nel miscuglio frigorifero di sale e neve. Alla distillazione passa fra 140° e 145° alla pressione di 22 mm. eliminando del jodio che si riunisce nelle prime porzioni, mentre le ultime, che adoperai per l'analisi, sono molto meno colorate.

Bijoduro di propilacetilene. A differenza dei tre derivati bisostituiti dell'acetilene il propilacetilene $C_3H_7.C \vdots CH$ si combina assai facilmente col jodio.

Il propilacetilene lo preparai col solito metodo [1] facendo prima agire il pentacloruro di fosforo sul metilpropilchetone, riscaldando il prodotto, distillato, con potassa alcoolica in autoclave a 120° e frazionando indi il liquido alcoolico a b. m. Bolliva a 49-50°.

Aggiungendo a gr. 10 di propilacetilene, raffreddato con sale e neve, il triplo volume di alcool e gr. 40 di jodio, e saldando il miscuglio in un tubo, dopo poco tempo notai un considerevole riscaldamento del liquido bruno, che dopo 2 ore di riposo si divise in due strati, l' uno, l' inferiore, appena colorato in giallognolo, l'altro poco colorato da jodio. Separai l'olio pesante, lo lavai, decolorai e disseccai nel vuoto su acido solforico; al contatto del cloruro di calcio assunse una colorazione rossiccia. Dalla soluzione alcoolica, separata dall' olio, se ne potè ricavare ancora discreta quantità. Il prodotto, distillato a pressione ridotta, fu sottoposto all'analisi che conferma la formola

$$C_5H_8J_2 .$$

(1) Friedel, Zeitschr. 1869, 124; Bruylants, Berichte 8, 411.

Gr. 0,2427 di sostanza fornirono gr. 0,3539 di AgJ.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_5H_8J_2$
J	78,81	78,88

Il bijoduro di propilacetilene è un liquido che non solidifica nel miscuglio di sale e neve. Ha odore irritante. Bolle alla temperatura di 130-133°, pressione 22 mm., eliminando sempre un po' di jodio che si accumula nelle prime porzioni di distillazione, mentre quelle successive hanno un colore rosaceo. Alla luce assume col tempo un colore rosso vinoso.

Dalle esperienze descritte risulta che anche gli idrocarburi, derivati dall'acetilene in cui tutti e due gli atomi di idrogeno sono sostituiti con radicali alcoolici, si uniscono assai lentamente col jodio a bassa temperatura e che questo comportamento non è esclusivo di alcuni acidi costituiti in modo analogo. Ciò conferma il mio modo di vedere, che debbasi cioè attribuire una maggiore energia di reazione a quei composti della serie dell' acetilene i quali contengano ancora un atomo d' idrogeno sostituibile da metallo, o più precisamente il gruppo C≡CH.

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Alcune nozioni intorno al monojodofenilacetilene;

di A. PERATONER.

(*Giunta il 2 giugno 1892*).

Il monojodofenilacetilene, $C_6H_5.C \vdots CJ$, fu descritto recentemente da Liebermann e Sachse (1), i quali l'ottennero per decomposizione del dijodocinnamato di argento $C_6H_5.CJ:CJ.COOAg$. Essendomi occorso, durante il lavoro sul bijoduro di fenilacetilene (2), di pre-

(1) Berichte **24**, 4115.
(2) Gazz. chim. **22**, II, 81.

parare una buona quantità di questo prodotto ne ho studiato il comportamento con alcuni reagenti principalmente allo scopo di determinarne direttamente la costituzione. I citati autori stabilirono la formola soprascritta in base al modo di formazione del joduro ed alla facilità con cui addiziona jodio; ma per le esperienze sul bijoduro di fenilacetilene mi abbisognava conoscere con assoluta sicurezza la costituzione del corpo in parola.

Esso venne da me preparato nel modo indicato dai suoi scopritori con la modificazione che operavo sempre a temperatura bassa, come ebbi già occasione di dire altrove [1].

Tentai anche di averlo dal bijoduro di fenilacetilene $C_6H_5.CJ:CHJ$ per sottrazione di acido jodidrico mediante la potassa alcoolica concentrata, ma non ebbi buoni risultati: a 100° la potassa agisce lentamente ed a 110-115° si forma un corpo dall'aspetto resinoso e dall'odore nauseante che non studiai ulteriormente.

Il jodofenilacetilene distilla lentamente a pressione molto ridotta, ma si decompone profondamente se la temperatura del bagno si eleva anche di poco al di sopra di quella del punto di ebollizione. In un'esperienza potei ricavare un prodotto, poco colorato da jodio, che bolliva stentatamente fra 134-138° alla pressione di 22 mm. A 140° il liquido era fortemente colorato e per il riposo si solidificò parzialmente; i cristalli, liberati dall' olio su lastra porosa e ricristallizzati dall' alcool, si fusero a 109-110° e diedero all'analisi:

Gr. 0,1004 di sostanza fornirono gr. 0,1467 di AgJ.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_5J_3$
J	78,98	79,12

Una parte dunque del composto elimina jodio, mentre l'altra si combina a questo dando il trijododerivato $C_6H_5.CJ:CJ_2$ (p. f. 108°).

Azione degli acidi. Studiai l'azione di acidi inorganici sul jodofenilacetilene nella speranza di potere pervenire ad un prodotto di polimerizzazione derivato dal benzene in modo analogo come si trasformano i jodo- ed i metil-acetileni [2]. Il jodofenilacetilene però

(1) Gazz. Chim. **22**, II, 81.

(2) Berichte **18**, R. 374; ib.d., p. 2276; ib. **14**, p. 2078.

è un corpo relativamente molto più stabile, evidentemente per la presenza del gruppo fenile nella molecola; gli acidi di media concontrazione lo lasciano inalterato a freddo, il solforico più concentrato lo va lentamente resinificando.

Caratteristico è invece il comportamento con l' acido jodidrico. Ho detto in altra memoria (1) che questo acido in soluzione acetica si addiziona col jodofenilacetilene dando il bijoduro $C_6H_5.CJ:CHJ$ e che invece le soluzioni acquose concentrate producono in breve tempo resine. Se questi prodotti resinosi, dopo avere alcalinizzato con potassa, si distillano col vapor d'acqua, passa un olio e rimane una sostanza peciosa che tosto indurisce. L'olio non contiene alogeno e si può facilmente identificare coll'acetofenone. Nel residuo resinoso invece è contenuto il trifenilbenzene $(C_6H_5)_3C_6H_3$ che ottenni pure dall'acido dijodocinnamico per riscaldamento con HCl diluito (2). Si può isolare questo composto per ripetute precipitazioni della soluzione benzenica con ligroina o etere cristallizzandolo infine dall'etere bollente. Fonde a 169°.

All'analisi :

Gr. 0,1812 di sostanza fornirono gr. 0,6245 di CO_2 e gr. 0,0980 di H_2O.

Cioè in cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{24}H_{18}$
C	94,00	94,11
H	6,01	5,88
	100,01	99,99

In questa reazione adunque, come in molti casi simili avviene, l'acido jodidrico eliminando dal monojodofenilacetilene il jodio forma fenilacetilene $C_6H_5 . C \vdots CH$ che addizionando acqua fornisce acetofenone e polimerizzandosi dà trifenilbenzene.

Azione della luce. Il monojodofenilacetilene chiuso in tubo saldato ed esposto ai raggi del sole va lentamente resinificandosi, ma è ancora semifluido dopo 4 mesi.

Azione del cloruro ramoso. Soluzioni alcooliche di jodofenilaceti-

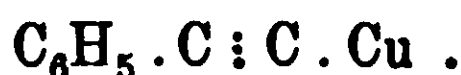
(1) Loco citato, pag. 81.

(2) Ibidem, pag. 78.

lene, versate in cilindri a tappo smerigliato che contenevano soluzione idroalcoolica di cloruro ramoso ammoniacale, produssero subito un abbondante precipitato di colore giallo canario.

Spostai l'aria con idrogeno, tappai i cilindri e lasciai a sè per 12 ore; indi raccolsi rapidamente il precipitato, lo lavai con acqua bollita e poi con alcool e con etere. Al liquido acquoso, acidificato, aggiunsi eccesso di nitrato di argento, raccolsi il precipitato e, dopo averne eliminato con ammoniaca concentrata il cloruro di argento, pesai il residuo giallo di joduro dal quale per maggiore riconferma scacciai il jodio col cloro.

Del composto ramoso giallo, esente di alogeno, una parte venne trasformata in solfato ramico da cui si precipitò per l'analisi il rame allo stato metallico. I numeri ottenuti conducono alla formola del composto ramoso del fenilacetilene

$$C_6H_5 . C : C . Cu .$$

I. gr. 0,2247 di monojodofenilacetilene trattati con eccesso di cloruro ramoso ammoniacale cedettero alla soluzione tanto jodio da poterne ricavare gr. 0,2914 di joduro di argento.

E in cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_5J_3$
J	55,12	55,70

II. gr. 0,3445 del composto ramoso giallo fornirono gr. 0,1308 di rame metallico.

Cioè per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_5 . C : C . Cu$
Cu	37,98	38,56 (1)

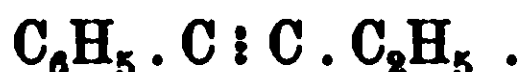
Questa esperienza dimostra che il cloruro ramoso toglie al jodofenilacetilene il jodio sostituendolo col rame e fornendo lo stesso composto ramoso che si ottiene dal fenilacetilene. Percui il jodofenilacetilene deve considerarsi come fenilacetilene in cui l'idrogeno

(1) Cu = 63,4.

legato all' atomo di carbonio ($\equiv CH$) è sostituito dal jodio. Allo stesso risultato conduce anche lo studio dell'

Azione dello zincoetile. Preparai lo zincoetile secondo un metodo di Fileti e Cantalupo [1], di cui ebbi comunicazione verbale, e che consiste nel lasciare a riposo per parecchi giorni un miscuglio di joduro di etile e zinco aggiunto di piccola quantità di zincoetile. Il rendimento è teorico.

Jodofenilacetilene e zincoetile non reagiscono fra di loro a freddo, e neppure a 100° si osserva la formazione di joduro di zinco. Al miscuglio aggiunsi etere assoluto e riscaldai a 120° in autoclave il cui manometro segnò la pressione di 4 atmosfere. Il prodotto della reazione, trattato con acqua, era una massa semifluida resinosa che diede una soluzione eterea con fluorescenza verde. Dopo avere asciugato con cloruro di calcio ed eliminato il solvente distillai il residuo a pressione ridotta, ed ebbi, oltre ad altri prodotti più complessi [2], una porzione alquanto colorata, bollente tra 120° e 140° alla pressione di 22 mm. Questa, rettificata a pressione ordinaria, fornì un liquido di odore grato, bollente tra 200-204° ed avente tutte le proprietà dell'etilfenilacetilene

$$C_6H_5 . C \vdots C . C_2H_5 .$$

All'analisi :

Gr. 0,2132 di sostanza diedero gr. 0,7215 di CO_2 e gr. 0,1498 di H_2O.

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}$
C	92,29	92,30
H	7,81	7,69
	100,10	99,99

Per maggiore riconferma trasformai il prodotto nel suo bijoduro [3] riscaldandolo col jodio in soluzione cloroformica per 8 ore a 100°. Il joduro ottenuto bolliva a 140-145° sotto la pressione

(1) La memoria di questi autori trovasi già presso la direzione della Gazzetta e sarà pubblicata quanto prima.

(2) Confronta anche Gazz. chim. **6**, pag. 100.

(3) Gazz. chim. **22**, II, 92.

di 22 mm. ed era identico con quello altra volta da me preparato.

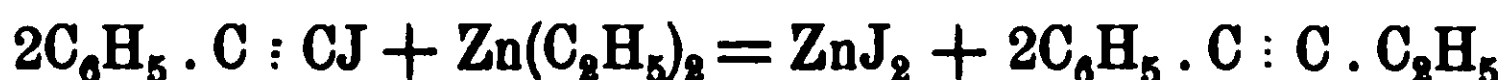
All'analisi:

Gr. 0,2313 di sostanza diedero gr. 0,2823 di AgJ.

Cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}J_2$
J	65,96	66,15

La reazione tra zincoetile e jodofenilacetilene avviene dunque secondo lo schema:

$$2C_6H_5 . C \vdots CJ + Zn(C_2H_5)_2 = ZnJ_2 + 2C_6H_5 . C \vdots C . C_2H_5$$

e conforta anche essa la formola data da Liebermann e Sachse al monojodofenilacetilene.

Compio infine il grato dovere di ringraziare il signor Giovanni Ortoleva, preparatore in questo laboratorio, per l'intelligente ajuto prestatomi durante l' esecuzione tanto di questo lavoro quanto di quello sull'addizione di jodio coi derivati dell'acetilene.

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Sull'azione del fosgene sopra la sodiofenilidrazina;

di A. PERATONER e G. SIRINGO.

(*Giunta il 2 giugno 1892*).

L' azione del cloruro di carbonile sulla fenilidrazina è stato oggetto di studio di varii sperimentatori [1] ed ultimamente di Heller [2], il quale dimostrò che colla fenilidrazina in soluzione eterea il fosgene fornisce la difenilcarbazide $CO(N_2H_2C_6H_5)_2$, l' etere clorocarbonico invece il composto

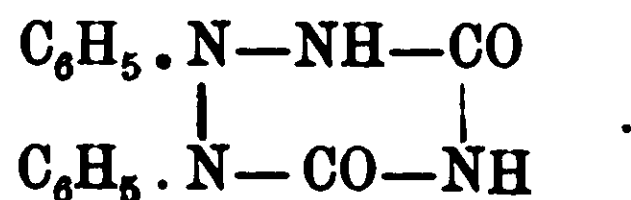
$$C_6H_5 . NH . NH . COOC_2H_5$$

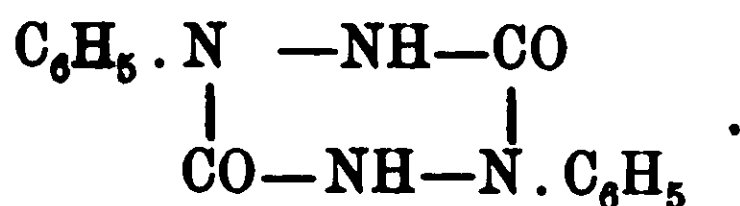
che fu chiamato etere dell'acido fenilcarbazinico. Quest'ultimo per

(1) Snape, Journ. of Chem. Soc. **49**, 259; Freund, Berichte **21**, 1240.

(2) Annalen **263**, 275. 1891.

riscaldamento a temperatura elevata elimina alcool e si trasforma nel composto $C_{14}H_{12}N_4O_2$ descritto da Pinner ([1]) e denominato difenilurazina. Pinner attribuisce a tale prodotto la costituzione asimmetrica

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N-NH-CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . N-CO-NH \end{array} .$$

basandosi specialmente sul fatto che esso fornisce un monoacetilderivato ed un etere monometilico, mentre che se i due gruppi NH si trovassero in condizioni identiche, dovrebbero ottenersi derivati bisostituiti. Dall' altro canto considerando la reazione di Heller bisognerebbe ammettere che la difenilurazina formandosi da 2 molecole dell' etere $C_6H_5 . NH . NH . COOC_2H_5$ sia costituita simmetricamente secondo la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N-NH-CO \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad | \\ \quad\quad CO-NH-N . C_6H_5 \end{array} .$$

In questo stato di cose abbiamo creduto interessante di esaminare la questione da un altro lato ed abbiamo fatto reagire la sodiofenilidrazina $C_6H_5 . NNa . NH_2$ coll'ossicloruro di carbonio nella speranza di ottenere una difenilurazina che poteva essere identica con quella di Pinner od anche diversa, ma che in ogni caso avrebbe contenuto in posizione simmetrica due gruppi imigeni di cui ci importava studiare specialmente il comportamento coli' anidride acetica.

Come esporremo brevemente nelle seguenti pagine, questa previsione si è avverata, il che ci permise di dedurre alcune conclusioni sulla costituzione della difenilurazina in questione.

Per la preparazione della sodio-fenilidrazina seguimmo esattamente le prescrizioni di Michaelis ([2]), ma importandoci conoscere il peso del composto impiegato pesammo la storta (tarata) dopo avere eliminato l' anilina e l' eccesso di fenilidrazina, pestammo, sotto benzene, il sodio-composto con tutto il vetro e lo introducemmo indi, assieme a benzene, in un pallone.

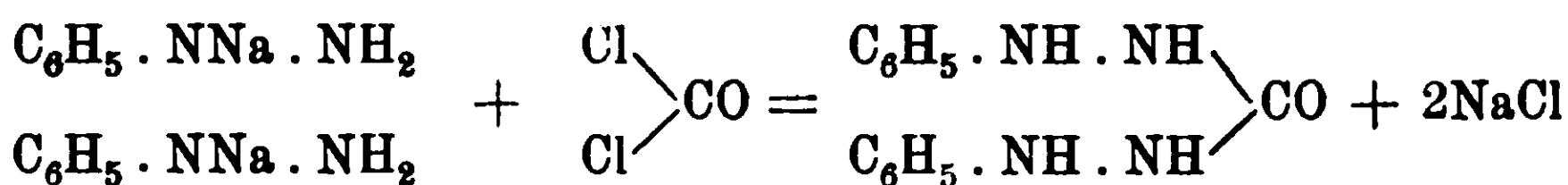
([1]) Berichte **21**, 2330.
([2]) Berichte **19**, 2448.

Nelle varie operazioni ottenemmo in media da gr. 50 di fenilidrazina 40 gr. di sodio-composto, i quali sospesi in 150 gr. di benzene venivano raffreddati ed indi aggiunti, mano mano e per mezzo di imbuto a robinetto, di gr. 15 di ossicloruro di carbonio sciolto nel triplo volume di benzene. La reazione avveniva così blandamente, il liquido riscaldandosi alquanto ed assumendo un colore violetto cupo, mentre che per diluizioni minori e per aggiunta rapida di fosgene l'azione era violenta ed il prodotto trovavasi poi resinificato.

Dopo 12 ore di riposo si filtrò raccogliendo il solido, si lavò questo con benzene che asportò l'eccesso di ossicloruro e, dopo avere lasciato asciuttare il prodotto, lo si triturò in presenza di acqua fino a che questa non desse più la reazione del cloridrato di fenilidrazina. Il residuo pesava circa gr. 10.

La nuova sostanza non cristallizzando da nessun solvente venne purificata sciogliendola ripetutamente in acido acetico glaciale e versando questa soluzione in acqua, con che il prodotto si separa in fiocchi bianchicci che vengono a galla. Asciuttato infine si scioglie a piccole porzioni in cloroformio e si precipita con eteri del petrolio, nei quali rimane disciolta un po' di resina. Così ottenuto il prodotto fonde, raggrumandosi, costantemente a 148-150°.

Questo punto di fusione basso ci fece per un momento sospettare che il composto in parola fosse difenilcarbazide impura, che Skinner e Ruhemann [1] descrivono come corpo fondente a 151° e che avrebbe potuto formarsi secondo la seguente equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . NNa . NH_2 \\ C_6H_5 . NNa . NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!CO = \begin{matrix} C_6H_5 . NH . NH \\ C_6H_5 . NH . NH \end{matrix}\!\!>\!CO + 2NaCl$$

Ma il comportamento della sostanza coi varii solventi, la sua indifferenza all'azione dell'ammoniaca [2] ed all'ossidazione [3], e principalmente l'analisi ci tolsero questo dubbio conducendo essa alla formola semplice $C_7H_6N_2O$.

Infatti:

I. gr. 0,2540 di sostanza diedero gr. 0,5755 di CO_2 e gr. 0,1106 di H_2O.

[1] Berichte 20, 3372.

[2] Ibidem.

[3] Annalen 263, 274.

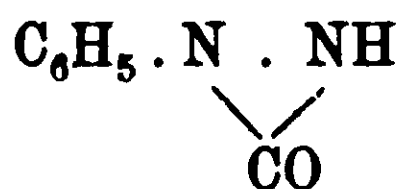
II. gr. 0,3204 di sostanza, proveniente da altra preparazione, diedero gr. 0,7202 di CO_2 e gr. 0,1394 di H_2O.

III. da gr. 0,1400 di sostanza si svolsero cc. 26,5 di azoto, misurati a 27° e 763,8 mm.

Cioè su 100 parti :

	trovato			calcolato per	
				$C_7H_6N_2O$	$C_{13}H_{12}N_4O$
	I.	II.	III.		
C	61,79	61,81	—	62,68	64,62
H	4,84	4,83	—	4,47	6,43
N	—	—	20,97	20,89	22,93

Il corpo fondente a 148-150° adunque ha la formola $C_7H_6N_2O$ oppure un multiplo di essa. Era importante di risolvere questa questione potendosi, per analogia con altre esperienze [1], attribuire al corpo in parola la costituzione

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N \;.\; NH \\ \diagdown\diagup \\ CO \end{array}$$

Siamo perciò ricorsi alla determinazione del peso molecolare col metodo di Raoult operando in soluzione acetica.

Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente	Peso molecolare
0,4752	0°,08	0,168	232
1,2205	0°,19	0,156	250

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_4O_2$:

Peso molecolare = 268

Questi numeri, benchè siano inferiori a quello calcolato, mostrano però che al composto debbasi attribuire la formola doppia $C_{14}H_{12}O_2N_4$.

Pur tuttavia potendo l'acido acetico glaciale avere un'azione sul prodotto contenente ancora idrogeno basico, non ci siamo contentati di queste determinazioni e, non essendoci possibile per la poca solubilità del composto di eseguirne delle altre in soluzione benzenica, abbiamo esperimentato in seguito il derivato acetilico.

(1) Freund, Goldsmith. Berichte 21, 1244, 2458.

La reazione fra la sodio-fenilidrazina ed il fosgene avviene dunque secondo lo schema :

$$3C_6H_5.NNa.NH_2+2COCl_2=C_{14}H_{12}N_4O_2+3NaCl+C_6H_5.NH.NH_2.ClH$$

Il prodotto fusibile a 148-150^0 si presenta sotto forma di una polvere amorfa di colore bianco-sporco. Non cristallizza da nessun solvente. Si scioglie facilmente in acido acetico glaciale dando una soluzione colorata in giallo-bruno da cui l' acqua lo precipita di nuovo appena colorato. È inoltre molto solubile in alcool e cloroformio, poco nel benzene ed insolubile in acqua, etere e ligroina.

Riscaldandolo con anidride acetica si scioglie fornendo sempre lo stesso acetilderivato anche variando le condizioni dell' esperienza. Versato il prodotto della reazione in acqua, l'anidride acetica si va disciogliendo e lascia un residuo dall'aspetto resinoso; questo viene ridisciolto in acido acetico, riversato in acqua e, quando sia asciutto, precipitato reiteratamente da soluzione benzenica mediante ligroina. Ha l'aspetto di polvere amorfa colorata in giallognolo che riscaldata si raggruma senza fondere e poi si decompone. Non potendo decidere la determinazione di carbonio ed idrogeno se trattavasi di un mono- o di un biacetil-derivato ci siamo limitati a dosarvi l'azoto.

Gr. 0,0982 di sostanza lasciarono svolgere cc. 16,3 di azoto misurati a 27^0 e 764 mm.

Cioè :

$$N = 18,42\ {}^0/_0\ ,$$

mentre si calcola per un derivato

monoacetilico		biacetilico
N = 18,06	$^0/_0$	N = 15,90

Il composto è dunque il derivato monoacetilico del prodotto $C_{14}H_{12}N_4O_2$ sopradescritto, il che viene riconfermato dalla determinazione del suo peso molecolare in soluzione benzenica col metodo crioscopico.

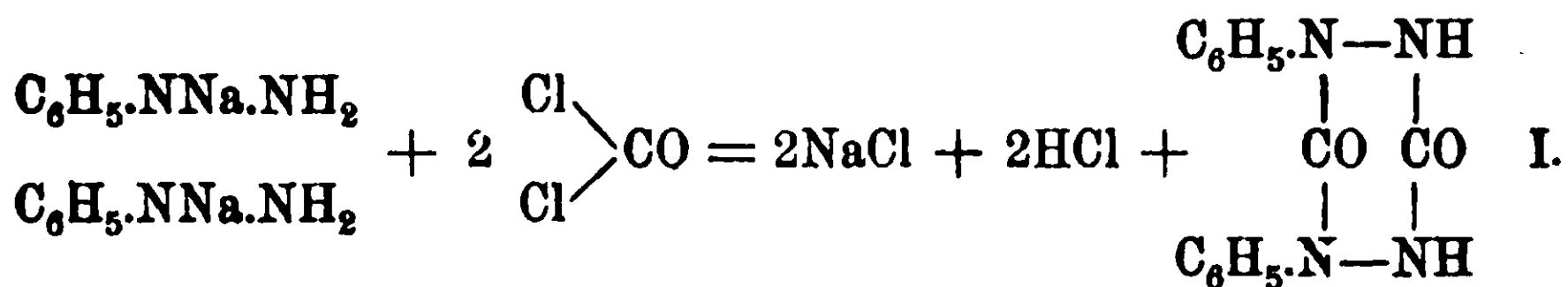
Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente	Peso molecolare [1]
1,372	0^0,23	0,168	297

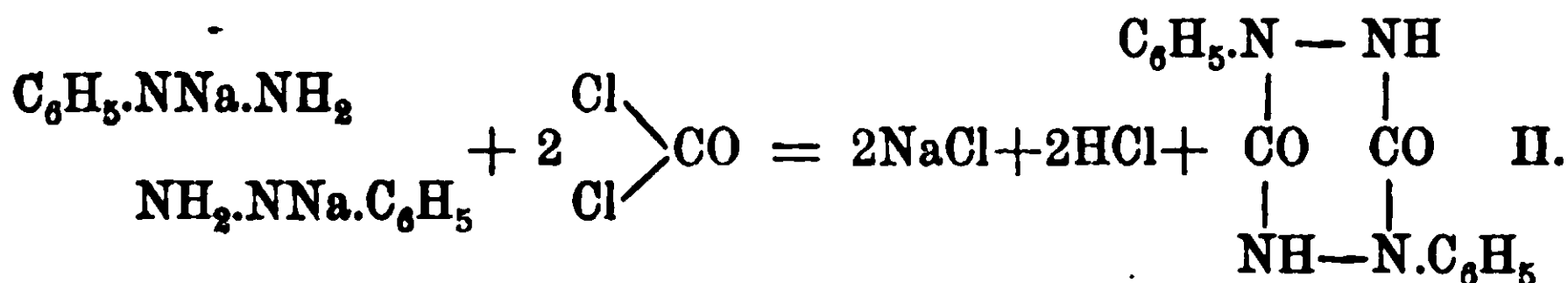
[1] Abbassamento molecolare del benzene preso = 50.

Mentre per $C_{14}H_{11}N_4O_2 . C_2H_3O$ si calcola:

Peso molecolare = 310.

In quanto alla costituzione del composto $C_{14}H_{12}N_4O_2$ è da osservarsi che, secondo il modo in cui il fosgene reagisce sulla sodio-fenilidrazina, si possono immaginare due formole. Se il cloro dell'ossicloruro reagisce in un primo stadio solamente sul sodio e indi sull'idrogeno, risulta una formola come la si ricava dalla seguente equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NNa.NH_2 \\ C_6H_5.NNa.NH_2 \end{matrix} + 2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>CO = 2NaCl + 2HCl + \begin{matrix} C_6H_5.N-NH \\ | \quad\;\; | \\ CO \;\; CO \\ | \quad\;\; | \\ C_6H_5.N-NH \end{matrix} \quad I.$$

Se invece, nel caso meno probabile, il cloro di una molecola di fosgene reagisce contemporaneamente sopra sodio ed idrogeno, il composto risultante dovrebbe avere la costituzione espressa dalla formola II:

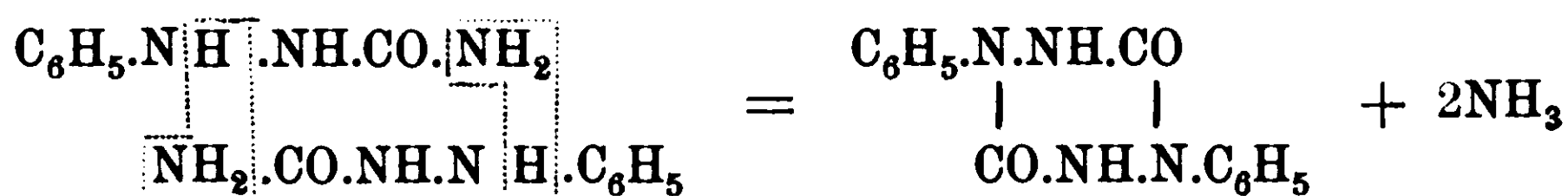
$$\begin{matrix} C_6H_5.NNa.NH_2 \\ NH_2.NNa.C_6H_5 \end{matrix} + 2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>CO = 2NaCl + 2HCl + \begin{matrix} C_6H_5.N - NH \\ | \quad\quad | \\ CO \quad CO \\ | \quad\quad | \\ NH-N.C_6H_5 \end{matrix} \quad II.$$

Si noti intanto che se la difenilurazina da noi ottenuta fosse risultata identica a quella di Pinner, la questione tra questo autore ed Heller sarebbe risolta in favore della formola simmetrica proposta da quest'ultimo ed identica alla II. Ma essendo il nostro composto del tutto diverso rimane indeciso quale delle due formole gli si debba attribuire. Noi però incliniamo a dare la preferenza alla I tenendo specialmente conto dei calori di formazione dell'acido cloridrico e del cloruro sodico, i quali secondo Thomsen [1] sono:

$$(H\,,Cl) = 22001\ c.$$
$$(Na_2\,,Cl_2) = 195380\ c.$$

Quello che è certo si è che la nostra difenilurazina, comunque essa si sia formata, deve contenere i due gruppi imigeni in posizione

[1] Thermochemische Untersuchungen II, 18; III, 529.

identica rispetto al resto della molecola e che nonostante ciò fornisce per ebollizione con anidride acetica un derivato monoacetilieo. Percui non è necessario ammettere con Pinner la dissimmetria nella molecola di una difenilurazina per ispiegare il diverso comportamento dei gruppi NH nell'eterificazione. Epperò questa nostra esperienza, se non del tutto decisiva, conforterebbe l'opinione di Heller, che cioè la difénilurazina preparata da Pinner per eliminazione di NH_3 dalla fenilsemicarbazide debba formarsi secondo lo schema:

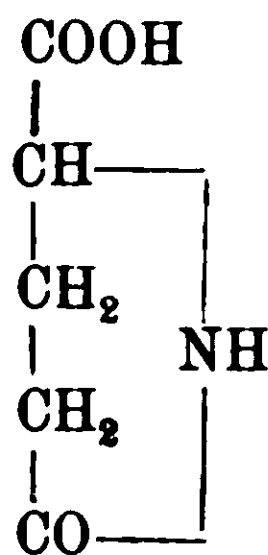
$$\begin{matrix} C_6H_5.N\,H\,.NH.CO.NH_2 \\ NH_2.CO.NH.N\,H\,.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.N.NH.CO \\ | \quad\quad | \\ CO.NH.N.C_6H_5 \end{matrix} + 2NH_3$$

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Sopra un nuovo acido derivato dal glutammico;

nota di A. MENOZZI e G. APPIANI.

(*Giunta il 23 giugno 1892*).

Per alcune ricerche che abbiamo in corso intorno ad alcuni derivati dell'acido glutammico, abbiamo dovuto preparare e studiare l'*acido piroglutammico,* che, com'è noto, fu ottenuto da Haitinger ([1]), riscaldando acido glutammico a 180-190^0. La trasformazione dell'acido glutammico in piroglutammico avviene per perdita di una molecola di acqua; ed in base alla composizione ed alle sue trasformazioni all'acido piroglutammico fu assegnata la formula ([2]):

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CH— \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO— \end{matrix} \begin{matrix} | \\ NH \\ | \end{matrix}$$

([1]) Monatshefte für Chemie, III, 228.

([2]) Ibid. e Rendiconti dell' Accademia dei Lincei 1889, 6 gennajo, pag. 44. Nota di F. Anderlini, sull'acido piroglutammico.

Ora ci è occorso di constatare che la perdita di una molecola di acqua l'acido glutammico la subisce già prima di arrivare alla temperatura di 180-190°, dando un altro acido diverso dal piroglutammico finora descritto. Ci sembra che l'acido nuovo presenti un certo interesse, e vogliamo quindi riferire brevemente sul modo con cui l'abbiamo ottenuto e sulle sue proprietà.

Per le nostre prove ci siamo serviti dell'acido glutammico ordinario, destrogiro, ottenuto dalla caseina.

Scaldando acido glutammico puro, esso comincia a perdere dell'acqua verso 150°, e continuando a riscaldare fra 150° e 160°, la sostanza poco a poco si fonde, ed a fusione completa la perdita in acqua corrisponde ad una molecola. Lasciando raffreddare, e poscia sciogliendo con poca acqua calda, si ottiene dapprima deposito di una piccola quantità dell'acido piroglutammico del quale si è più sopra accennato, e concentrando ulteriormente si ha deposizione di una nuova sostanza, in cristalli ben sviluppati, che all'abito si riconoscono differenti da quelli dell' acido piroglutammico e del glutammico. La nuova sostanza l' abbiamo purificata per cristallizzazione dall'acqua.

Essa si depone dalle soluzioni acquose talvolta in lamine, tal'altra in grossi cristalli, limpidi, possedenti sapore acido pronunciato, facilmente solubili nell' acqua, dando soluzioni acide. La sostanza si altera verso 159° per fondere completamente fra 160° e 161° C. L' analisi ci ha dimostrato che il nuovo acido ha la composizione $C_5H_7NO_3$, come il piroglutammico. Non contiene acqua di cristallizzazione.

Ecco i risultati ottenuti :

Da gr. 0,2086 di sostanza si ebbero :

gr. 0,3590 di CO_2, e gr. 0,1152 di H_2O.

Da gr. 0,1722 di sostanza si ebbero :

gr. 0,2930 di CO_2, e gr. 0,0910 di H_2O.

Da gr. 0,2618 di sostanza si ebbero :

gr. 0,02856 di azoto col metodo di Kjeldahl.

Da gr. 0,1170 si ebbero col metodo Dumas :

cc. 11,3 di azoto a 16°,5 e 745 mm.

quindi gr. 0,01287 di N.

Da cui:

	trovato				teorico per $C_5H_7NO_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C %	46,93	46,40	—	—	46,51
H „	6,13	5,87	—	—	5,43
N „	—	—	10,90	11,00	10,85

Per l'acidità, gr. 0,1436 di sostanza secca hanno richiesto cc. 11,15 di alcali $^1/_{10}$ norm.. Quindi 1 cc. di alcali normale corrisponde a gr. 0,1287 di acido; il teorico sarebbe 0,129.

L'acido però si distingue dal piroglutammico pel punto di fusione, che è a 160-161°, mentre quello del piroglutammico è a 182°; per la maggior solubilità nell'acqua; per la forma cristallina; eppoi per l'attività ottiva.

Rispetto alla solubilità abbiamo trovato che 1 gr. di acido a 13°, richiede gr. 2,1 di acqua per disciogliersi; mentre l'acido piroglutammico, secondo le nostre ricerche, per 1 gr. richiede gr. 19 di acqua a 13,5°.

Il prof. E. Artini, del laboratorio mineralogico di Pavia, ha avuto la bontà di studiare cristallograficamente il nuovo acido. Trascriviamo quanto egli ci comunica in proposito.

“ Sistema trimetrico.

$$a : b : c = 1,5034 : 1 : 1,6292$$

“ Forme osservate

[100], [001], [310], [101], [011], [012].

“ I cristalli sono limpidi, incolori, allungati secondo [100]. Le forme più sviluppate sono [101] e [012]. Si osserva sfaldatura perfetta secondo [100], meno perfetta secondo [310]. Mancano facce di piramidi, e perciò non si può constatare se la sostanza sia emiedrica-dissimetrica. Il piano degli assi ottici è parallelo a [010]. La bisettrice acuta, positiva, è perpendicolare a [001]. „

Riguardo all'attività ottica abbiamo constatato che l'acido piroglutammico è inattivo sulla luce polarizzata, e ciò tanto osservando la soluzione dell' acido libero come del sale ammonico. Il nuovo acido all' incontro è otticamente attivo: devia a sinistra il piano

della luce polarizzata. Per la grandezza del potere rotatorio, ecco i risultati delle nostre osservazioni:

Con una soluzione acquosa di gr. 3,6134 in 20 cc. di liquido, a 14°, e con un tubo lungo 20 cm. abbiamo constatato una deviazione di —2°,12'. Ciò che dà:

$$[\alpha]_D = -6^0,09.$$

Il nuovo acido per la sua genesi e per le sue trasformazioni sta fra l'acido glutammico ed il piroglutammico; facendolo bollire con idrossido di bario e indi precipitando il bario con acido solforico si ottiene un liquido che deposita acido glutammico ordinario; se la sostanza si riscalda fra 180-190° dà acido piroglutammico.

I sali dell'acido sono molto solubili.

Abbiamo ragioni per ritenere come molto probabile che fra il nuovo acido e il piroglutammico vi siano gli stessi rapporti che vi hanno fra uno degli acidi tartarici attivi e l'acido racemico.

Ci limitiamo per ora ad indicare questi fatti in appoggio della nostra opinione, e cioè: che l'acido piroglutammico fatto bollire con barite dà l'acido glutammico inattivo, il quale per semplice cristallizzazione dall'acqua deposita i due acidi glutammici attivi di segno contrario, mentre il nostro nelle stesse condizioni dà acido glutammico ordinario; e che l'acido glutammico inattivo, cioè l'unione dei due acidi glutammici attivi, nelle condizioni in cui si forma il nostro acido, dà invece acido piroglutammico. In base a queste considerazioni, e per la sua genesi, la sua composizione e le proprietà, proponiamo per la nuova sostanza il nomo di *acido piroglutammico levogiro.*

Ad altra occasione torneremo sul nuovo acido e su altri derivati dell'acido glutammico.

Milano. Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola sup. di Agricoltura.

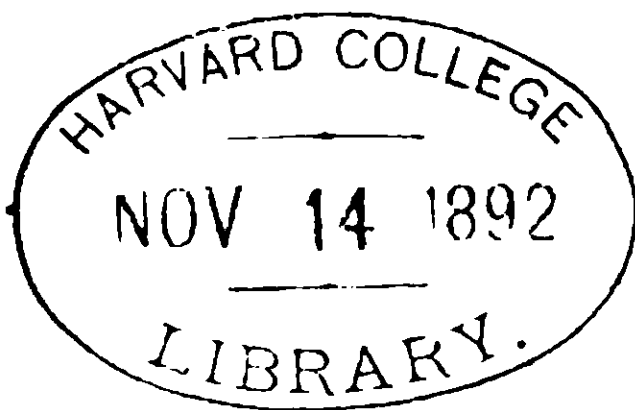
Ricerche nel gruppo della canfora.

II. Sulla canfolamina;

nota di G. ERRERA.

(*Giunta il 2 luglio 1892*).

Canfolamina.

$C_{10}H_{19}NH_2$

La canfolamina si può facilmente preparare dal nitrile dell'acido canfolico $C_9H_{17}CN$, da me descritto in una memoria procedente [1], col metodo di Ladenburg, sciogliendo cioè il nitrile nell'alcool assoluto ed aggiungendo al liquido, tenuto in ebollizione, del sodio fino a saturazione completa [2]. Si diluisce quindi con acqua, si acidifica con acido cloridrico e si distilla in una corrente di vapore, la quale trascina seco il nitrile che non prese parte alla reazione.

Allontanato il nitrile, si rende alcalino il liquido con soda e si continua a distillare col vapor d'acqua; passa allora la base sotto forma di un liquido oleoso, incoloro, più leggiero dell' acqua, che si separa e si pone a disseccare su idrato potassico. Le acque di distillazione contengono disciolta una quantità non trascurabile della base che si può ricavare, o agitando ripetutamente con etere, o più comodamente acidificando con acido cloridrico e svaporando sino a secco; rimane del cloridrato quasi puro.

La canfolamina così ottenuta non è inquinata da altri prodotti, poichè distillata passa completamente alla temperatura di 210^0, senza lasciare residuo apprezzabile. È un liquido incoloro, di odore aliaceo ammoniacale, alquanto solubile nell'acqua, insolubile invece in una soluzione concentrata di idrato sodico, o potassico; bolle a 210^0, ma anche a temperatura ordinaria ha una tensione di vapore considerevole. Possiede proprietà alcaline energiche, tanto che assorbe l' anidride carbonica dell' aria, trasformandosi in una sostanza bianca, cristallizzata, che sarà probabilmente il canfocar-

(1) Gazz. chim. ital. **22**, I, 205.

(2) L'amalgama di sodio a temperatura ordinaria paro non eserciti azione alcuna sul nitrile dell'acido canfolico.

bamato di canfolile $C_{10}H_{19}NH . CO . OHNH_2C_{10}H_{19}$. La base libera diede all'analisi i seguenti risultati :

Da gr. 0,1897 di sostanza si ottennero gr. 0,2343 di acqua e gr. 0,5375 di anidride carbonica.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{19}NH_2$
C	77,28	77,42
H	13,72	13,55

Cloridrato di canfolamina

$C_{10}H_{19}NH_2 . HCl$.

La base sospesa nell'acqua si combina molto energicamente con l'acido cloridrico, e la reazione è accompagnata da sviluppo considerevole di calore. Se non si opera in presenza di troppa acqua il cloridrato si separa addirittura cristallizzato in laminette incolore di splendore argentino. Lo si può facilmente purificare per cristallizzazione, non essendo esso molto solubile nell'acqua. Portato ad elevata temperatura si decompone prima di fondere.

Una determinazione di cloro diede i risultati seguenti :

Gr. 0,3347 del cloridrato fornirono gr. 0,2461 di cloruro di argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{19}NH_3Cl$
Cl	18,19	18,54

Cloroplatinato di canfolamina

$(C_{10}H_{19}NH_2 . HCl)_2PtCl_4$

Se si aggiunge cloruro di platino ad una soluzione di cloridrato di canfolamina , si precipita il cloroplatinato come una polvere gialla pochissimo solubile nell' acqua fredda. Lo si può facilmente cristallizzare dall'alcool bollente, dal quale si separa in laminette splendenti color giallo-d'oro. Contiene la quantità di platino richiesta dalla formola scritta sopra, come dalla seguente analisi :

Gr. 0, 6776 di cloroplatinato lasciarono per calcinazione gr. 0,1832 di platino.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{44}N_2PtCl_6$
Pt	27,05	26,87

Nitrato di canfolamina

$C_{10}H_{19}NH_2 . HNO_3$.

Questo sale è rimarchevole per la sua poca solubilità nell'acqua e lo si può quindi preparare anche per doppia decomposizione, aggiungendo acido nitrico ad una soluzione del cloridrato della base; lo si purifica poi per cristallizzazione dall'acqua bollente. Cristallizza in pagliette incolore a splendore argentino, pochissimo solubili nell'acqua fredda. Se lo si riscalda rapidamente in tubicino capillare, fonde alla temperatura di 220^0 circa decomponendosi con sviluppo gazoso; se il riscaldamento però si fa poco a poco, incomincia a fondere decomponendosi già verso i 210^0.

Una determinazione di azoto diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2044 di nitrato si svilupparono cmc. 23 di azoto alla temperatura di 22^0,5 ed alla pressione ridotta a zero di 735^{mm},3.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{19}NH_3NO_3$
N	12,42	12,84

Benzoilcanfolamina

$C_{10}H_{19}NH . COC_6H_5$.

Se ad una soluzione eterea di due molecole della base si aggiunge una molecola di cloruro di benzoile, avviene una reazione energica e si separa immediatamente un precipitato bianco costituito dal cloridrato della base, mentre il composto benzoilico rimane disciolto nell'etere.

$$2C_{10}H_{19}NH_2 + C_6H_5COCl = C_{10}H_{19}NH_2 . HCl + C_{10}H_{19}NH . CO . C_6H_5$$

La soluzione eterea si filtra e si svapora, rimane il derivato

benzoilico sotto forma di liquido sciropposo, che ben presto cristallizza. Lo si riscalda leggermente con una soluzione diluita di carbonato sodico e lo si fa quindi cristallizzare dagli eteri di petrolio.

Si presenta in cristalli aghiformi, incolori, splendenti, fonde a 98°, è insolubile nell' acqua, facilmente solubile invece negli altri solventi ordinari.

Diede all'analisi i risultati seguenti:

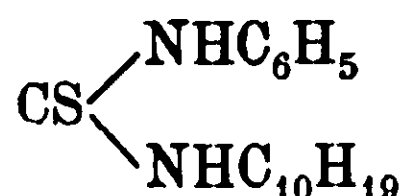
Da gr. 0,2635 di sostanza si ottennero gr. 0,2359 di acqua e gr. 0,7628 di anidride carbonica.

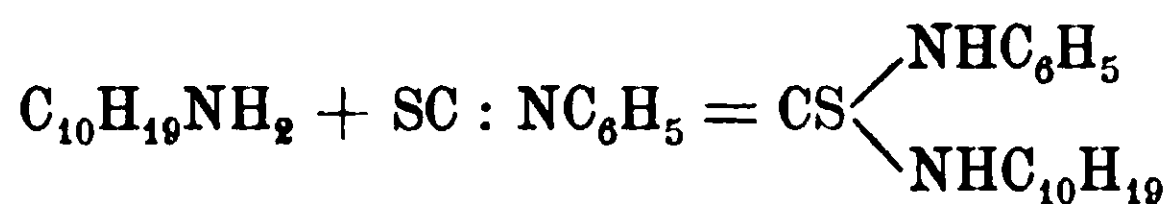
Da gr. 0,2812 di sostanza si svilupparono cmc. 13 di azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 734^{mm},5.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{19}NH . C_7H_5O$
C	78,95	78,76
H	9,95	9,65
N	5,10	5,41
O	6,00	6,18

Fenilcanfolilsolfourea

$$CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_{10}H_{19} \end{cases}$$

Si ottiene questo composto facendo reagire quantità equimolecolari di canfolamina e di isosolfocianato di fenile in soluzione eterea. La reazione è energica, e si separa immediatamente il prodotto di addizione poco solubile nell'etere

$$C_{10}H_{19}NH_2 + SC : NC_6H_5 = CS\begin{cases} NHC_6H_5 \\ NHC_{10}H_{19} \end{cases}$$

La solfourea si purifica facendola cristallizzare dall'alcool acquoso. Si presenta in aghi incolori, fondenti a 117-118°, insolubili nell'acqua, facilmente solubili nell' alcool, difficilmente negli eteri di petrolio.

Due determinazioni di azoto diedero i risultati seguenti:

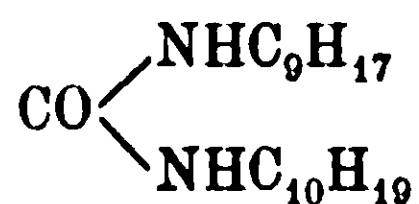
I. da gr. 0,2484 di sostanza si svolsero cmc. 21 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 731^{mm},7.

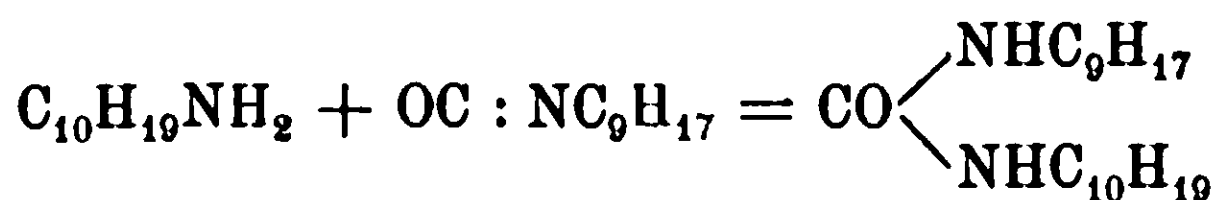
II. da gr. 0,2533 di sostanza si svolsero cmc. 21,5 di azoto alla temperatura di 20° ed alla pressione ridotta a zero di 734^{mm},6.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $CSN_2C_{16}H_{26}$
	I.	II.	
N	9,35	9,46	9,66

Canfelilcanfolilurea

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{17} \\ NHC_{10}H_{19} \end{cases}$$

La canfolamina si combina energicamente coll'isocianato di canfelile $OCNC_9H_{17}$ (1) in soluzione eterea. La reazione avviene tra quantità equimolecolari delle due sostanze:

$$C_{10}H_{19}NH_2 + OC : NC_9H_{17} = CO\begin{cases} NHC_9H_{17} \\ NHC_{10}H_{19} \end{cases}$$

La urea sostituita che così si forma si separa subito allo stato solido dall'etere, essendo in esso pochissimo solubile; la si purifica per cristallizzazione dall'alcool acquoso. Si presenta in aghi incolori, splendenti, insolubili nell'acqua, facilmente solubili nell'alcool, che fondono a 259-260° e, a differenza della bicanfelilurea, da me descritta nella memoria già citata (pag. 216) la quale cristallizza con una molecola di alcool, non contengono nè acqua, nè alcool di cristallizzazione.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

Da gr. 0,2569 di sostanza si ottennero gr. 0,2775 di acqua e gr. 0,7049 di anidride carbonica.

Da gr. 0,2525 di sostanza si svilupparono cmc. 19 di azoto alla temperatura di 21° ed alla pressione ridotta a zero di 732^{mm},7.

(1) Errera. Gazz. chim. ital. 22, I, 214.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $CON_2C_{19}H_{38}$
C	74,83	74,53
H	12,01	11,80
N	8,46	8,70
O	4,70	4,97

Canfolene

$C_{10}H_{18}$.

Se ad una soluzione calda di nitrito di argento si aggiunge una quantità equimolecolare di cloridrato della base, disciolto anche esso nell'acqua, si forma il nitrito di canfolamina $C_{10}H_{19}NH \cdot HNO_2$ che alla temperatura alla quale la reazione avviene si incomincia già a decomporre con sviluppo di azoto.

Si sottopone il liquido a distillazione e la si continua (aggiungendo nuova acqua mano mano che essa si svapora) finchè non passino più goccie oleose; il che esige una ebollizione prolungata per parecchie ore, poichè il nitrito in queste condizioni si decompone piuttosto lentamente.

La sostanza distillata si separa dall' acqua, si lava con acido cloridrico diluito per allontanare una piccola quantità di base inalterata che la inquina, si asciuga su cloruro di calcio e si sottopone a distillazione frazionata. Il liquido si divide in due frazioni, l'una bollente da 160-165°, l'altra da 200-205°.

La prima è un liquido mobile, incoloro, di odore grato, molto volatile anche a temperatura ordinaria, che diede all'analisi i risultati seguenti:

Da gr. 0,2012 di sostanza si ottennero gr. 0,2402 di acqua e gr. 0,6371 di anidride carbonica.

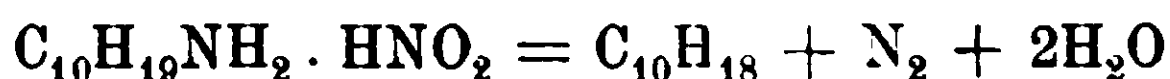
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{18}$
C	86,36	86,96
H	13,26	13,04

I numeri ottenuti concordano abbastanza bene con quelli richiesti da un idrocarburo non saturo della formula $C_{10}H_{18}$; o che

realmente si tratti di un composto non saturo è provato, senza dubbio, dal fatto che esso reagisce anche a freddo sopra una soluzione di permanganato potassico, e che decolora immediatamente l'acqua di bromo.

Si può ritenere 163° come il suo punto di ebollizione, e non è impossibile che questo idrocarburo sia identico con quello ottenuto da Weyl (1) riscaldando la canfora a 200° con acido iodidrico. La reazione alla quale esso deve la sua origine è rappresentata dalla equazione :

$$C_{10}H_{19}NH_2 . HNO_2 = C_{10}H_{18} + N_2 + 2H_2O$$

e questo fatto del formarsi dell' idrocarburo non saturo insieme all'alcool non è eccezionale, poichè fu riscontrato in altri casi di decomposizione con acqua di nitriti di basi organiche (2).

In quanto alla nomenclatura io propongo di chiamare col nome di *canfolene* l'idrocarburo $C_{10}H_{18}$, poichè esso sta all'acido canfolico $C_{10}H_{18}O_2$ ed all'alcool canfolico $C_{10}H_{20}O$ che descriverò tosto, nello stesso rapporto dell' etilene C_2H_4 all' acido acetico $C_2H_4O_2$ ed all'alcool etilico C_2H_6O. È vero che il nome di canfolene fu già dato all'idrocarburo C_9H_{16} ottenuto dall'acido canfolico per eliminazione di una molecola di anidride carbonica e di una di idrogeno, ma siccome questa denominazione mi pare impropria, e poichè d' altronde nella mia prima memoria sul gruppo della canfora, già più volte citata, ho stabilito di chiamare serie *canfelica* quella contenente un atomo di carbonio in meno della canfolica, così credo opportuno sostituire per l' idrocarburo C_9H_{16} all' antico nome di canfolene quello di *canfelene*, riserbando il nomo di *canfolene* allo idrocarburo omologo superiore.

Alcool canfolico

$C_{10}H_{19} . OH$.

La porzione bollente a temperatura più elevata (200-205°), del liquido ottenuto decomponendo con acqua il nitrito di canfolamina,

(1) Ber. d. deut. chem. Gesell. I, 96.

(2) V. Meyer, Barbieri, Forster. Ber. d. deut. chem. Gesell. IX, 535 e X, 130.

ha caratteri fisici differenti da quelli della frazione che passa a temperatura inferiore; è un liquido incoloro, leggermente oleoso, di odore aromatico, aggradevole, poco volatile a temperatura ordinaria e che contiene dell'ossigeno, come dalla seguente analisi: Da gr. 0,2620 di sostanza risultarono gr. 0,3047 d'acqua e gr. 0,7381 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{20}O$
C	76,83	76,92
H	12,92	12,82
O	10,25	10,26

Questi numeri concordano esattamente con quelli richiesti dall'alcool $C_{10}H_{19}OH$ proveniente dalla base per sostituzione del gruppo amidico coli' ossidrile. Il punto di ebollizione del composto si può fissare a 203^0.

Ammettendo che la reazione sia avvenuta normalmente, l'alcool in quostione si deve ritenere come un alcool primario; per averne però l' assoluta certezza sono necessarie altre ricerche, poichè si conosce qualche esempio di trasposizioni molecolari avvenute in casi simili. Così per azione dell'acido nitroso sulla propilamina e sulla butilamina normale si ottengono, insieme agli alcooli primarî corrispondenti, anche i secondari ([1]).

Il fatto che nell' azione dell' acido nitroso sulla canfolamina si forma insieme all'alcool l'idrocarburo non saturo,si presta ad alcune considerazioni sulla formula di struttura da assegnare all' acido canfolico e quindi alla canfora.

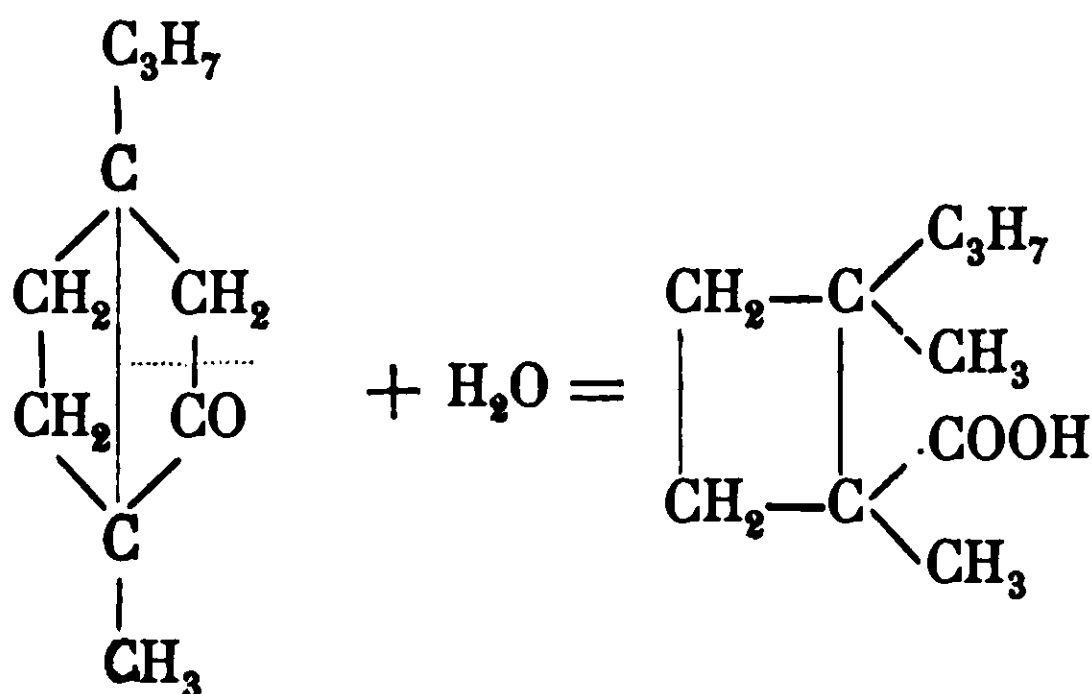
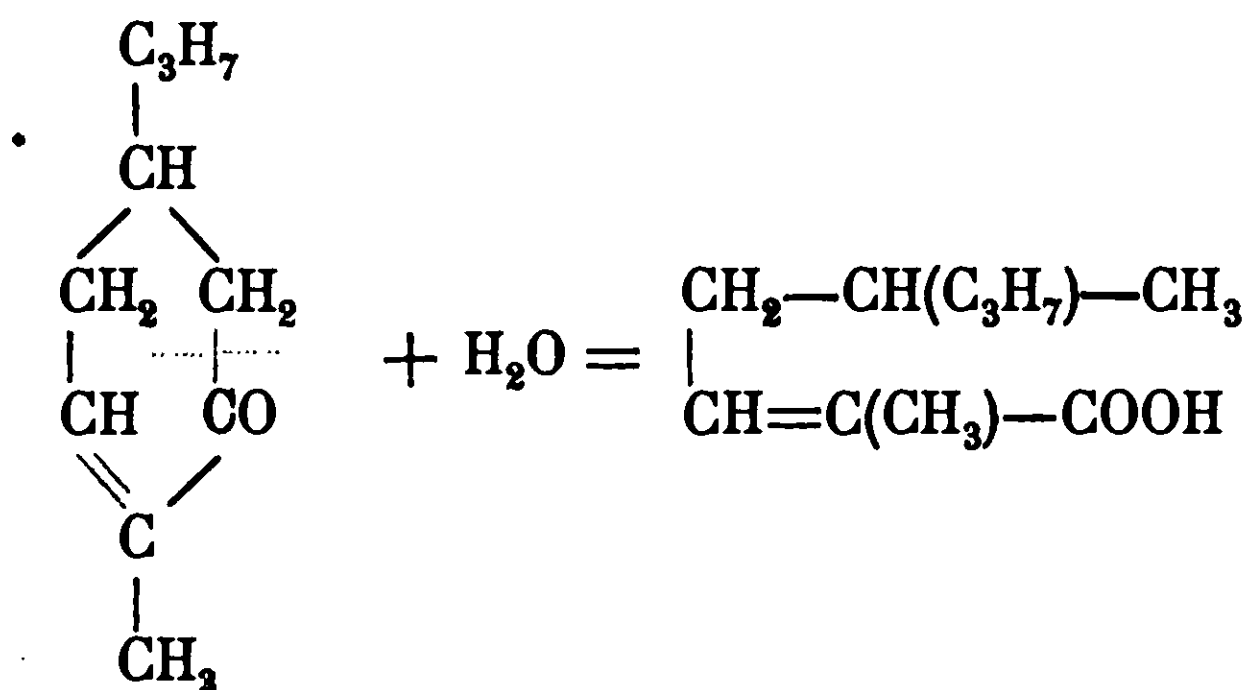
In queste considerazioni io supporrò sempre, per semplicità, che la formazione dell'idrocarburo non saturo sia preceduta da quella dell'alcool primario corrispondente alla amina, mentre in realtà è molto più probabile che l'idrocarburo si formi direttamente dal nitrito,

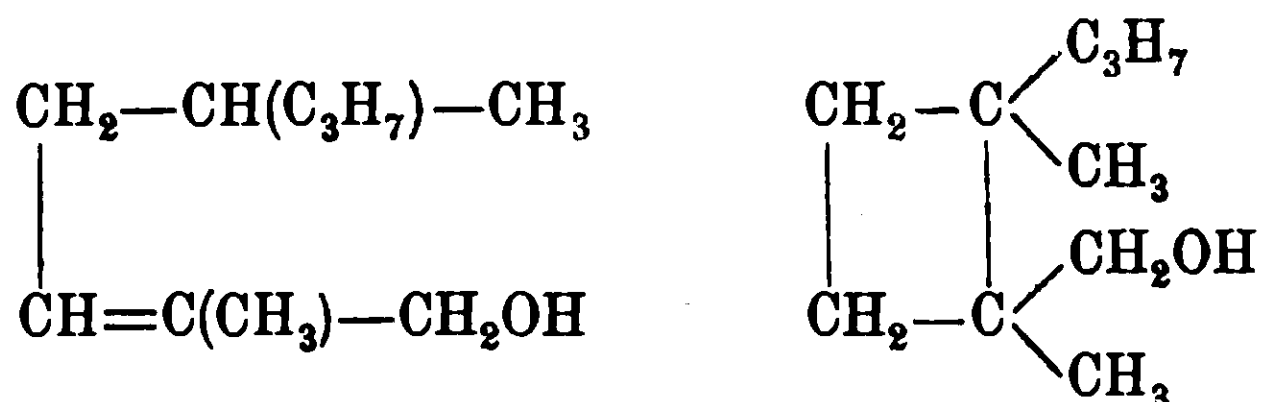
([1]) Linneman. Liebig's Ann. CXLIV, 140; CL, 370; CLXI, 44 — Ber. d. deut. chem. Gesell. X, 1111 — V. Meyer, Forster, Barbieri. Ber. d. deut. chem. Gesell. IX, 535; X, 130.

senza che avvenga il passaggio per l' alcool; è evidente però il risultato finale essere lo stesso. Molto meno poi ritengo che il supposto alcool primario debba necessariamente essere identico a quello che ho descritto sotto il nome di alcool canfolico, la cui formazione può darsi invece sia dovuta ad una fissazione d'acqua sull'idrocarburo non saturo.

L' acido canfolico differisce dalla canfora per una molecola di acqua in più e, tanto se si parte dalla formula della canfora di Kekulé, quanto se si parte da quella di Bredt (per non parlare che di quelle più generalmente discusse) si ammette dai più che l' addizione dell' acqua sia accompagnata dalla rottura dell' anello secondo le equazioni :

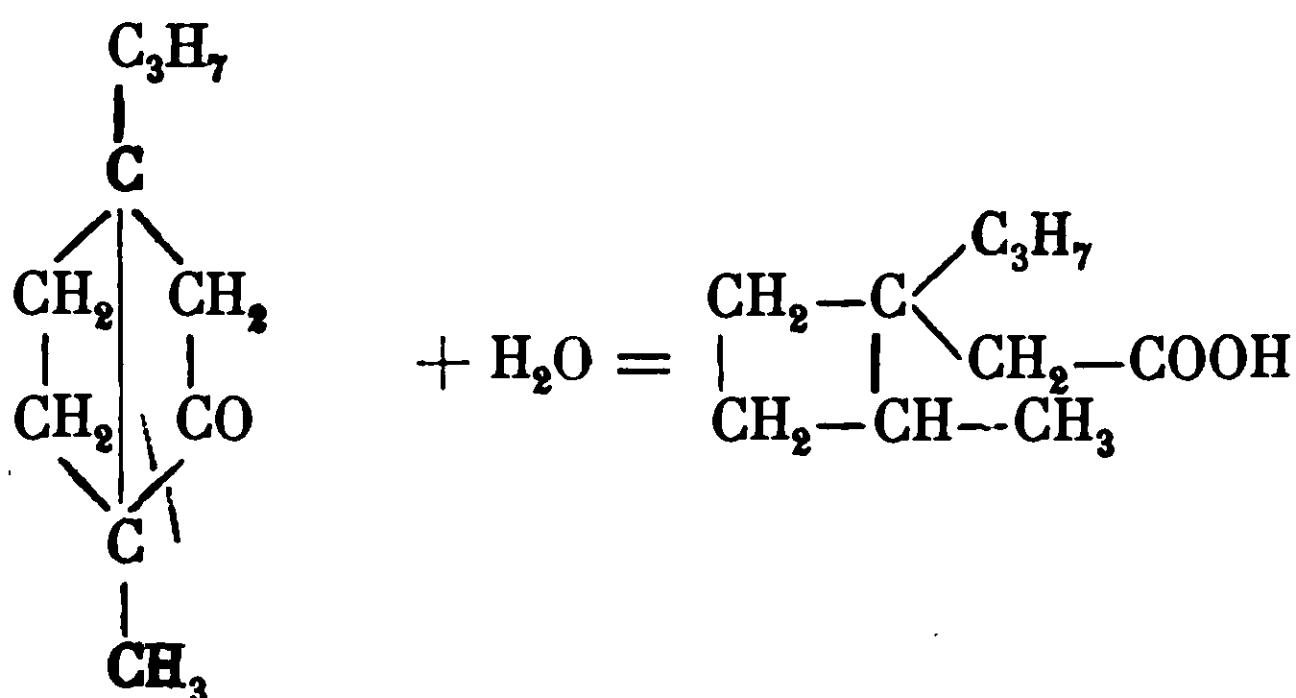
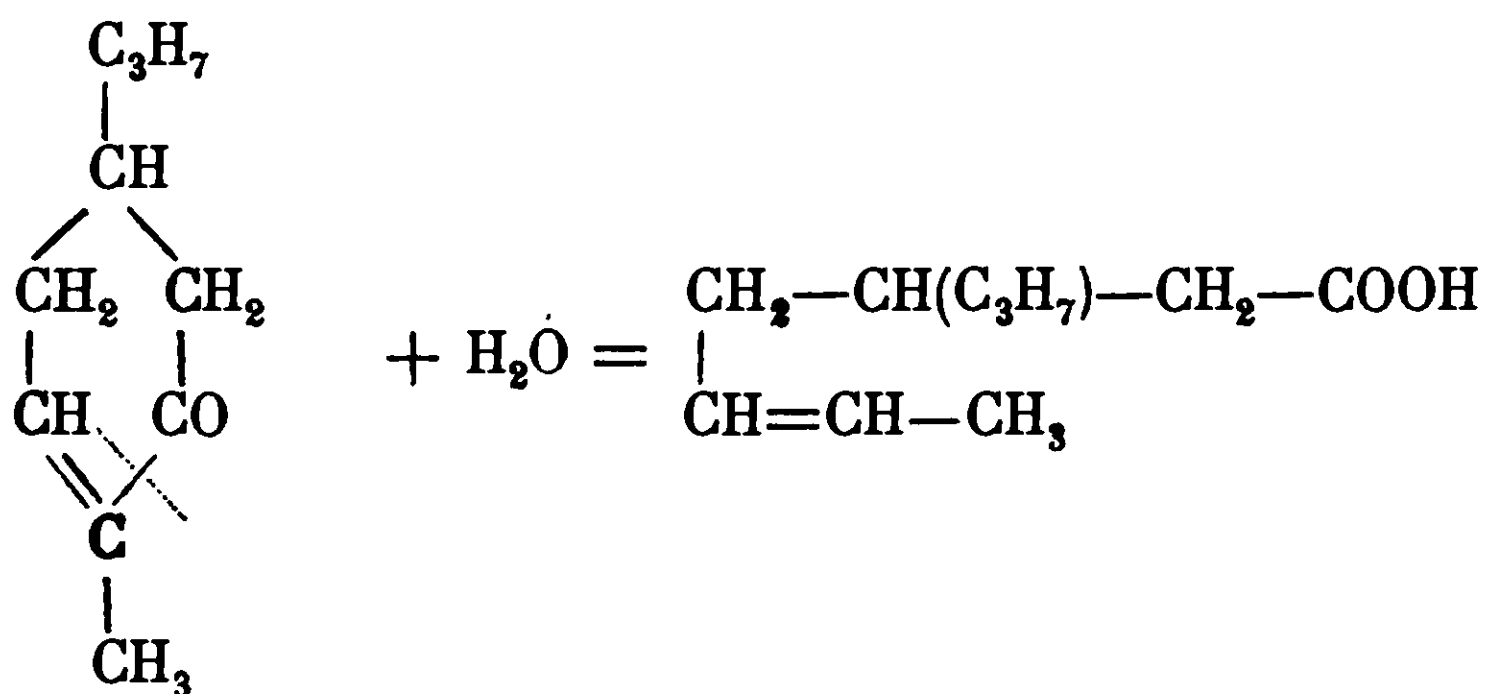
```
     C3H7
      |
      CH
     /  \
  CH2    CH2
   |  ....|....                 CH2—CH(C3H7)—CH3
   CH    CO     + H2O =         |
    \\   /                      CH=C(CH3)—COOH
      C
      |
     CH3
```

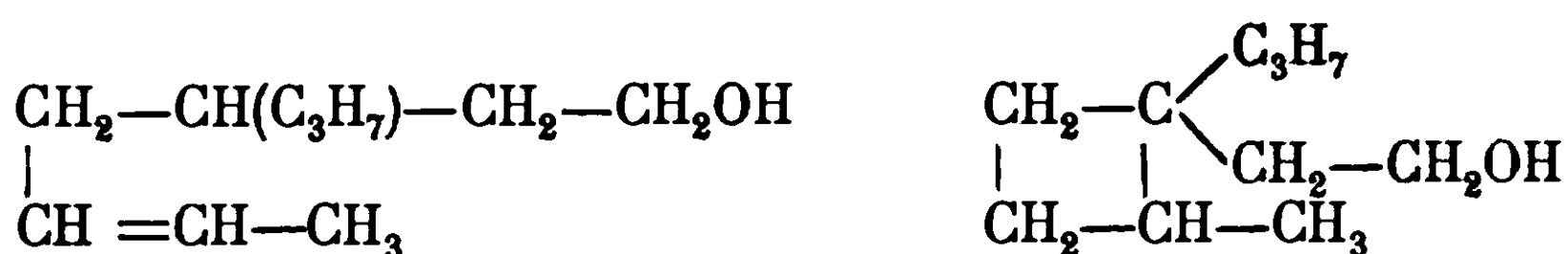
```
     C3H7
      |
      C
     /|\
  CH2 | CH2                        ,C3H7
   |  |...|....        CH2—C<
  CH2 |  CO     + H2O = |    |  `CH3
    \ | /               |    |  .COOH
      C                CH2—C<
      |                         `CH3
     CH3
```

Ora nè l'una nè l'altra di queste formule si può conciliare colla formazione dell'idrocarburo non saturo, poichè se l'alcool canfolico differisce dall' acido soltanto per contenere il gruppo CH_2OH al posto del carbossile, nelle due formule :

$$\begin{array}{l} CH_2-CH(C_3H_7)-CH_3 \\ | \\ CH=C(CH_3)-CH_2OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_2-C(C_3H_7)(CH_3) \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C(CH_2OH)(CH_3) \end{array}$$

l' atomo di carbonio legato direttamente al gruppo caratteristico CH_2OH non porta alcun atomo di idrogeno il quale si possa eliminare coll' ossidrile sotto forma di acqua, in modo da costituire il doppio legame. Nè si può ammettere che l' idrogeno si stacchi da un atomo di carbonio non direttamente legato al gruppo contenente l' ossidrile, poichè si formerebbe un idrocarburo del tipo dei composti polimetilenici, e questi, nè decolorano l' acqua di bromo, nè vengono ossidati a freddo dal permanganato, non contenendo alcun legame doppio.

La difficoltà scomparirebbe qualora si ammettesse che la molecola della canfora addizionando acqua si rompesse dall'altra parte del gruppo CO, secondo le equazioni :

$$\begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ CH \\ / \quad \backslash \\ CH_2 \quad CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH \quad CO \\ \backslash\backslash \quad / \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2-CH(C_3H_7)-CH_2-COOH \\ | \\ CH=CH-CH_3 \end{array}$$

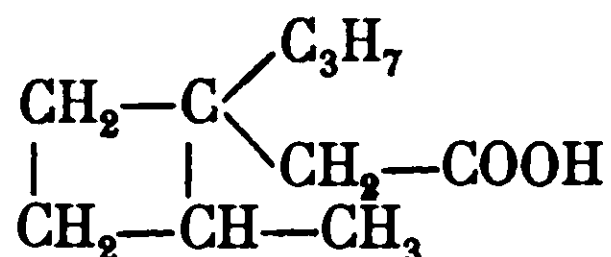
$$\begin{array}{c} C_3H_7 \\ | \\ C \\ / \;|\; \backslash \\ CH_2 \;|\; CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ CH_2 \;|\; CO \\ \backslash \;|\; / \\ C \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2-C(C_3H_7)-CH_2-COOH \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH-CH_3 \end{array}$$

Allora all'alcool competerebbe una delle due formule:

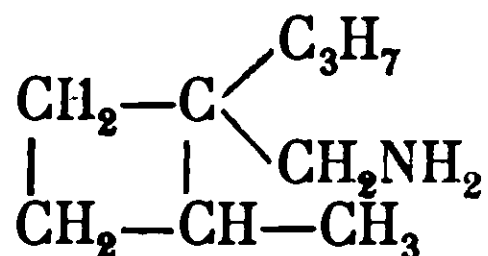
$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH(C_3H_7){-}CH_2{-}CH_2OH \\ \mid \\ CH = CH{-}CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{llll} & & & C_3H_7 \\ CH_2{-} & C & \diagup & \\ \mid & \mid & \diagdown & CH_2{-}CH_2OH \\ CH_2{-} & CH{-}CH_3 & & \end{array}$$

e all'idrocarburo non saturo una delle

$$\begin{array}{l} CH_2{-}CH(C_3H_7){-}CH = CH_2 \\ \mid \\ CH{=}CH{-}CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{llll} & & & C_3H_7 \\ CH_2{-} & C & \diagup & \\ \mid & \mid & \diagdown & CH = CH_2 \\ CH_2{-} & CH{-}CH_3 & & \end{array}$$

Però anche queste formule sono in contraddizione coll'esperienza. Quella dell'acido canfolico proveniente dalla canfora secondo Kekulé, ha il grave inconveniente di rappresentare questa sostanza come un composto non saturo, mentre esso ha tutto il comportamento di un composto saturo. La seconda formula dell'acido canfolico, che sfugge a questa obbiezione, va incontro ad un'altra difficoltà.

Facendo agire l'acido nitroso sulla canfelilamina $C_9H_{17}NH_2$ (vedi memoria già citata, pag. 221) che è l' omologo inferiore della canfolamina e che quindi, se l'acido canfolico ha la struttura:

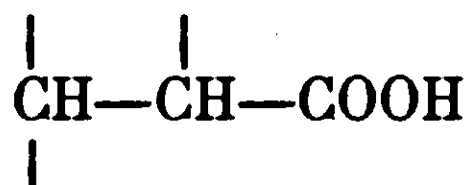
$$\begin{array}{llll} & & & C_3H_7 \\ CH_2{-} & C & \diagup & \\ \mid & \mid & \diagdown & CH_2{-}COOH \\ CH_2{-} & CH{-}CH_3 & & \end{array}$$

deve avere necessariamente la formula

$$\begin{array}{llll} & & & C_3H_7 \\ CH_2{-} & C & \diagup & \\ \mid & \mid & \diagdown & CH_2NH_2 \\ CH_2{-} & CH{-}CH_3 & & \end{array}$$

ho ottenuto, in una serie di esperienze non ancora completate e che quindi mi riserbo di pubblicare in seguito, accanto all' alcool C_9H_{17} . OH l'idrocarburo non saturo C_9H_{16}.

Ora la formazione di questo idrocarburo presenta per il modo di interpretarla, le stesse difficoltà cho presenta quella del canfoo lene $C_{10}H_{18}$ dall'alcool canfolico, secondo la solita formula dell'acid-

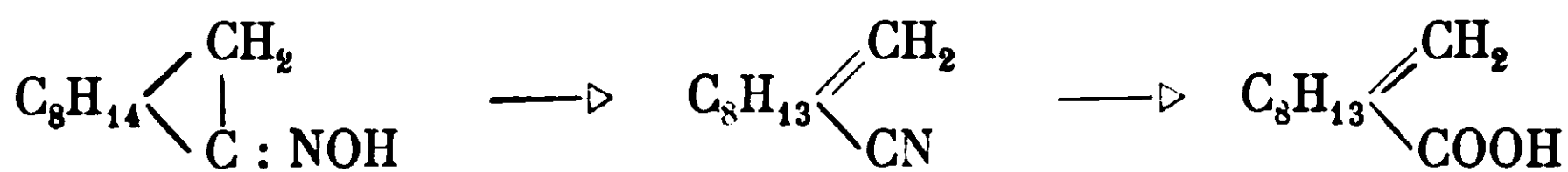
canfolico; l'atomo di carbonio vicino al gruppo caratteristico CH_2OH non possiede più idrogeno.

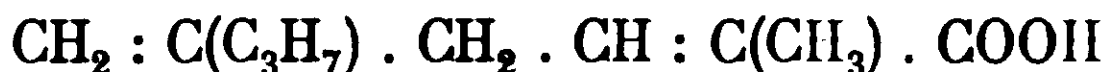
Concludendo, una formula dell'acido canfolico la quale renda naturalmente ragione della formazione dei due idrocarburi non saturi $C_{10}H_{18}$ e C_9H_{16} deve contenere l'aggruppamento

$$\begin{array}{l} |\quad\ \ | \\ CH{-}CH{-}COOH \\ | \end{array}$$

le valenze libere potendo essere saturate da atomi di idrogeno, o di carbonio.

La formula risultante dallo schema di Kekulé per rottura della catena tra il carbonile ed il gruppo $—C \, . \, CH_3$ soddisferebbe a queste condizioni, ma la presenza di un doppio legame costringe a rigettarla. Invece molte altre formule proposte per la canfora, come quelle di Armstrong (1), di Oddo (2), di Collie (3) (facendone derivare l'acido canfolico in modo diverso da quello indicato dall'Autore) etc. sono compatibili colle mie esperienze.

Nella mia prima memoria sul gruppo della canfora dissi come la constatazione del potere rotatorio nell'acido canfolenico può decidere se esso derivi dalla canfora colla struttura di Kekulé, secondo le equazioni date da Goldschmidt (4) ed accettate da Bamberger (5), cioè:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C : NOH \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ CN \end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{13}\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ COOH \end{array}\right.$$

poichè un acido della forma

$$CH_2 : C(C_3H_7) \, . \, CH_2 \, . \, CH : C(CH_3) \, . \, COOH$$

(1) Ber. d. deut. chem. Gesell. XVI, 2255.
(2) Gazz. chim. ital. 21, II, 505.
(3) Ber. d. deut. chem. Gesell. XXV, 1108.
(4) Ber. d. deut. chem. Gesell. XX, 483.
(5) Ber. d. deut. chem. Gesell. XXI, 1125.

deve essere sprovveduto di potere rotatorio, non contenendo alcun atomo di carbonio assimmetrico.

Invece che sull'acido canfolenico esperimentai sulla amide che, essendo cristallizzata, si può puricare molto più facilmente.

Con tre porzioni, provenienti l'una dall'altra per cristallizzazione successiva e fondenti tutte a 127-128^0, ebbi i risultati seguenti:

I. $c = 9{,}1956;\ l = 2dm;\ t = 21^0;\ \alpha_D = -40'$

$$[\alpha]_D = -3{,}62$$

II. $c = 5{,}4832;\ l = 2dm;\ t = 21^0;\ \alpha_D = -25'$

$$[\alpha]_D = -3{,}80$$

III. $c = 7{,}7572;\ l = 2dm;\ t = 23^0;\ \alpha_D = -36'$

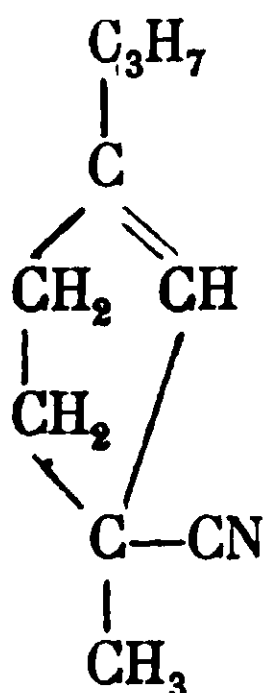
$$[\alpha]_D = -3{,}87\ .$$

L' amide, e quindi l' acido canfolenico, sono indubbiamente sostanze attive, devono quindi contenere almeno un atomo di carbonio assimmetrico. Una formula che soddisfi a questa condizione si potrebbe ricavare dalla formula della canfora di Kekulé, supponendo che la molecola si spezzi tra il carbonile ed il gruppo $—C . CH_3$, ovvero da una formula analoga, ma che contenga il doppio legame in un altro punto dell'esagono. In questo modo però non si eliminano tutte le altre difficoltà che inducono Wallach in una recente memoria (1) a rigettare per l' acido canfolenico una struttura a catena aperta, come si ricaverebbe dallo schema di Kekulé, o da un altro che ne differisca soltanto per la posizione del legame doppio.

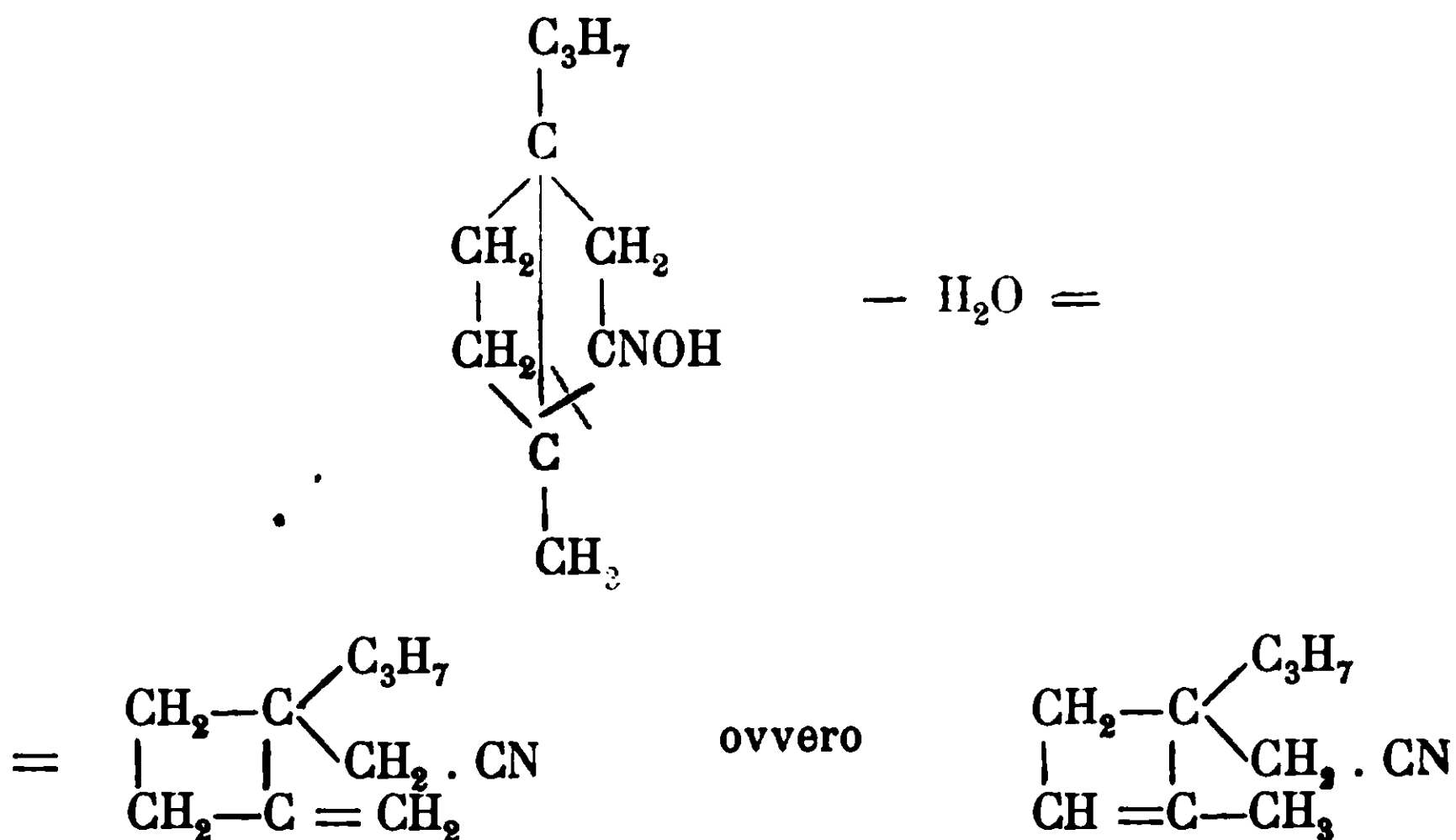
Dalla formula di Bredt si può invece arrivare ad una struttura dissimmetrica per l'acido canfolenico, con una ipotesi più semplice di quella enunciata da Wallach nella memoria sopra citata. Invece che ammettere, come fa Wallach, che il legame diagonale della canforossima si trasformi al momento della eliminazione dell'acqua in un legame etilenico, mentre contemporaneamente la catena di sei atomi di carbonio si apre per poi tosto richiudersi formando

(1) Liebig's Ann. CCLXIX, 326.

una catena di cinque atomi, donde per il nitrile dell'acido canfolenico la formula

```
      C3H7
       |
       C
      / \\
   CH2   CH
    |    /
   CH2  /
      \/
       C—CN
       |
      CH3
```

si può supporre che l'anello si apra tra il gruppo CNOH ed il C . CH_3. Si avrebbe allora per il passaggio dall'ossima al nitrile una delle due equazioni:

```
      C3H7
       |
       C
      /|\
   CH2 | CH2
    |  |  |
   CH2 | CNOH          — H2O =
      \|/
       C
       |
      CH3
```

```
                C3H7                               C3H7
   CH2—C<                              CH2—C<
=   |    |  CH2 . CN        ovvero      |    |  CH2 . CN
   CH2—C = CH2                         CH =C—CH3
```

Ritengo però anche queste formule poco probabili perchè dedotte da quella di Bredt, che ho dimostrato dianzi essere insufficiente a spiegare la formazione dell'idrocarburo non saturo C_9H_{16}.

Torino. Laboratorio di Chimica Gen. della R. Università. Giugno 1892.

Su alcuni prodotti di riduzione della santonina Santonone ed Iso-santonone;

memoria di GIUS. GRASSI-CRISTALDI.

(*Giunta il 24 giugno 1892*).

Sull'ossigeno chetonico della Santonina, svelato dall'acido santonoso ([1]) e dimostrato dall'ossima ([2]) e dall'idrazone ([3]), non resta oramai alcun dubbio.

Per le esperienze descritte nella Memoria pubblicata da me e dal Dott. P. Gucci ([4]), poggiandoci sul comportamento degli acidi idrosantinici e iposantoninici (derivati bi- e tetra-idrogenati) di fronte all' azione del permanganato, fummo poi condotti ad ammettere che quest'ossigeno risieda nell'anello benzolico bimetilato del nucleo naftalico.

Tale conclusione ebbe come fondamento la grande analogia esistente tra il comportamento dei derivati della Iposantonina coi vari reagenti e le splendide esperienze di E. Bamberger sui composti idrogenati aliciclici ed aromatici della serie naftalica.

A confermare la nostra conclusione concorrono direttamente i risultati di nuove ricerche ch'io ho intrapreso cominciando coll'azione dell' idrogeno nascente sulla santonina, la quale azione mi ha fornito prodotti di condensazione il cui studio spero mi condurrà a risultati tali da dimostrare sino all' evidenza la posizione da noi assegnata al detto ossigeno.

È noto che i chetoni della serie grassa e quelli della serie aromatica sottoposti all'azione dell'idrogeno nascente forniscono prodotti di condensazione, pinaconi, che si possono considerare come

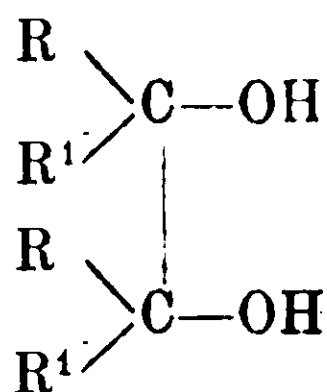
([1]) S. Cannizzaro. Gazz. chim. ital. XIII, 1883.

([2]) S. Cannizzaro. Ber. XVIII, pag. 2746. — P. Gucci. " Ricerche sopra la santoninossima e suoi derivati ". Gazz. chim. ital. Vol. XIX, 367.

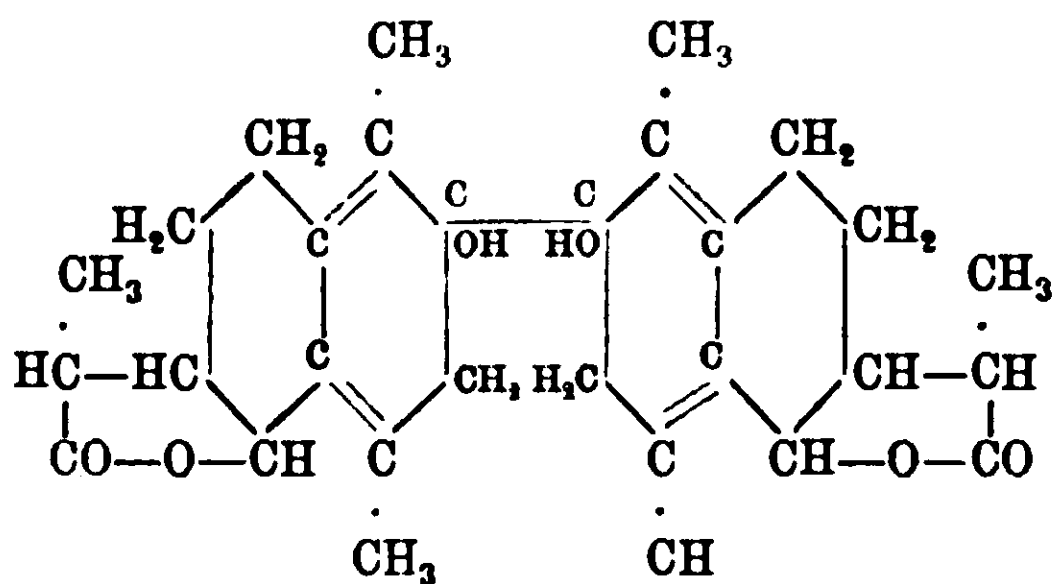
([3]) G. Grassi-Cristaldi. Atti dei Lincei, Vol. III, 521, (1887) e Gazz. chim. Vol. XVIII, 526.

([4]) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi. " Sopra alcuni derivati della santonina ". Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte 1ª, pag. 1-55.

derivati del glicol etilenico e che in generale si rappresentano collo schema :

```
R  \
    >C—OH
R¹/   |
R  \  |
    >C—OH
R¹/
```

Analoga condensazione dànno l' aldeide benzoica ([1]) e l' acido gliossilico ([2]).

La santonina trattata con polvere di zinco ed acido acetico, s comporta come un vero e proprio chetone, vale a dire: l'ossigeno chetonico viene trasformato in ossidrile alcoolico e due molecole si condensano per dar luogo ad un derivato glicolico :

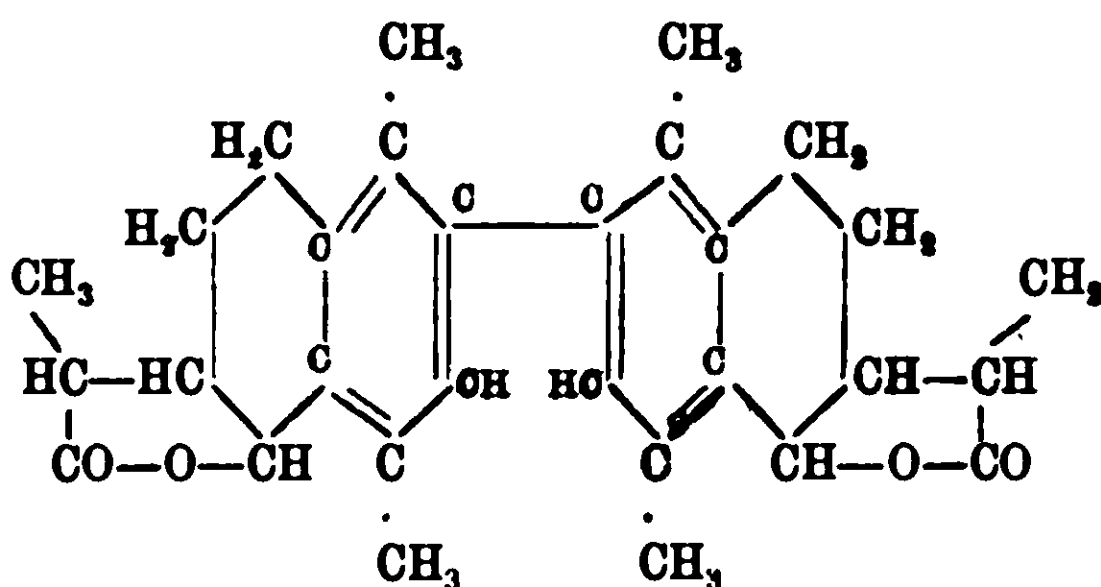
```
               CH3          CH3
                .            .
          CH2  C            C   CH2
         /  \ // \ C ——— C /  \\ /  \
    H2C/     C    |OH   HO|    C     \CH2
   CH3  |    |    |       |    |      |      CH3
    .   |    |    |       |    |      |       .
   HC—HC     C    |CH2 H2C|    C      |CH—CH
   |     \  / \\ /         \ // \    /       |
   CO—O—CH   C              C   CH—O—CO
             .              .
            CH3            CH
```

Nelle condizioni in cui si genera però non è stato possibile isolare questo pinacone, in quanto che l' ossidrile alcoolico terziario trovandosi vicino ad un CH_2, si elimina sotto forma di acqua, come analogamente avviene nei tetraidro-α o β-naftoli aliciclici di Bamberger ([3]) e nel prodotto intermedio al passaggio della Santoninammina in Iposantonina ([4]) e conduce ad una sostanza della seguente formola :

([1]) Zinin. Ann. **123**, 125.
Fittig-Ammann. Ann. **168**, 67.

([2]) P. Genvresse. « Nouvelle synthèse de l'acide tartrique ». Bulletin T. VII, p. 225, 3e série.

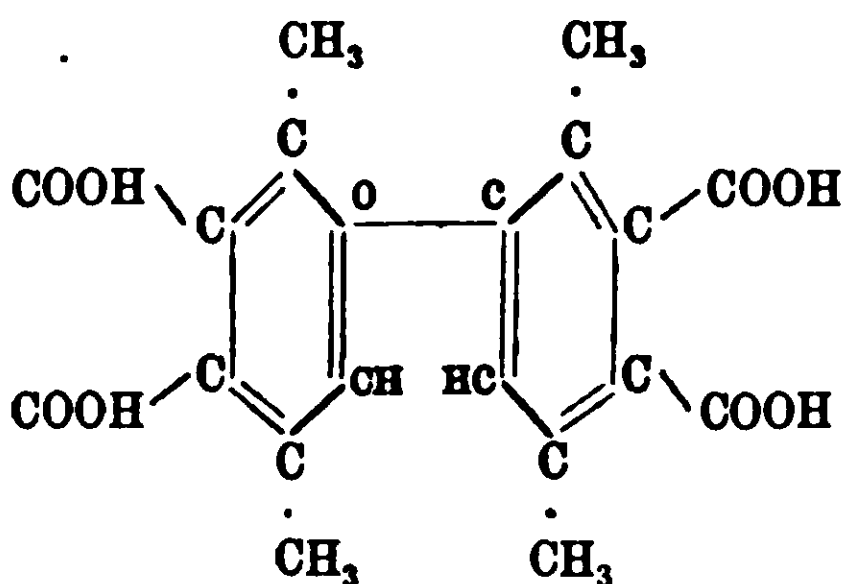
([3]) Ber. XXI, 1116.

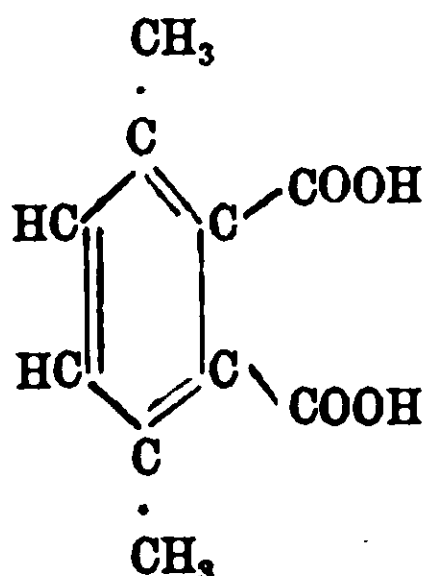
([4]) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi. Memoria citata, pag. 10.

```
                 CH3          CH3
                  .            .
          H2C     C            C     CH2
      H2C/   \  // \ C ———— C / \\  /   \CH2
CH3     |     C       ||      ||    C     |         CH2
  \     |     |       ||      ||    |     |        /
  HC—HC       C       |OH   HO|     C      CH—CH
  |      \  /  \\   /          \  //  \  /        |
  CO—O—CH      C                  C      CH—O—CO
               .                  .
              CH3                CH3
```

Questa, che per il suo modo di genesi, propongo chiamare *Santonone,* conserva le proprietà lattoniche della santonina e per azione degli alcali si trasforma facilmente in un acido bibasico abbastanza stabile, l'*acido santononico,* il quale, scaldato in soluzione eterea od alcoolica diluita, oppure per azione dell'aoido solforico concentrato sulla soluzione in alcool assoluto, genera , sotto forma di precipitato , un lattone isomero al primitivo, ma differente per il coefficiente di solubilità, punto di fusione e potere rotatorio specifico, differenze che ricordano quelle tra l' Iposantonina e l' Iso-iposantonina.

A questo nuovo lattone, l' *Iso-santonone*, che si può ottenere anche direttamente aumentando la concentrazione dell' acido acetico, corrisponde pure un ossi-acido bibasico molto instabile, l'acido *iso-santononico.*

È mio precipuo intendimento studiare il comportamenco del Santonone cogli ossidanti, in quanto che se con questi composti non verrà meno l'analogia coi derivati bi- e tetraidrogenati della santonina e se realmente la concatenazione dei due residui ipo-santoninici è avvenuta nel modo suddetto, per azione del permanganato si dovrà pervenire ad uu acido tetrabasico della formola :

```
              CH3           CH3
               .             .
               C             C
 COOH\     //   \ C ———— C /   \\     /COOH
       C          ||      ||         C
       |          ||      ||         |
       |          ||      ||         |
 COOH/ C          |CH   HC|          C \COOH
          \\    /          \    //
             C                C
             .                .
            CH3              CH3
```

che sarebbe un acido di-para-dimetil-ftalico, analogo al para-dimetil-ftalico

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
\cdot \\
C \\
HC \diagup \quad \diagdown C \diagup COOH \\
\| \qquad \quad | \\
HC \diagdown \quad \diagup C \diagdown COOH \\
C \\
\cdot \\
CH_3
\end{array}
$$

ottenuto per ossidazione degli acidi idrosantinici ed ipo-santoninici. E come questo, distillato a secco con barite, condusse al para-xilolo, così quello è da sperare che condurrà al di-p-xilile di Jacobsen (1).

Santonone: $C_{30}H_{34}O_4$.

Si sciolsero a caldo su b. m. gr. 10 di santonina in 300 cm.^{3} di acido acetico al 50 $^0/_0$: alla soluzione si aggiunse a poco alla volta della polvere di zinco sino a raggiungere il peso di 5 o 6 grammi. Si facilitò la riduzione versando alcune gocce di soluzione di cloruro platinico. Il liquido si colorò in giallo e poco dopo si separarono dei fiocchi cristallini che aumentarono gradatamente. Si continuò il riscaldamento per circa 6 ore, fin quando, cioè, non si separò più dell' altra sostanza. Si raccolse su filtro alla pompa insieme con lo zinco residuale e si lavò con acqua sino ad eliminazione completa dell'acido acetico. Si riunirono così i prodotti di varie preparazioni successive, si lasciarono essiccare all' aria e si trattarono con alcool bollente in apparecchio a ricadere reiterate volte sino alla separazione completa della sostanza dallo zinco.

L'alcool col raffreddamento lasciò depositare la sostanza cristallizzata in aghetti, dalle prime soluzioni un poco giallognola e dalle altre incolora e con lucentezza setacea.

Venne ricristallizzata dall' alcool sino a che presentò un punto di fusione costante a 223^0. Essiccata a 100^0, diede all' analisi i seguenti numeri che conducono alla formola: $C_{30}H_{34}O_4$.

(1) Ber. XIV, 2112.

Infatti :

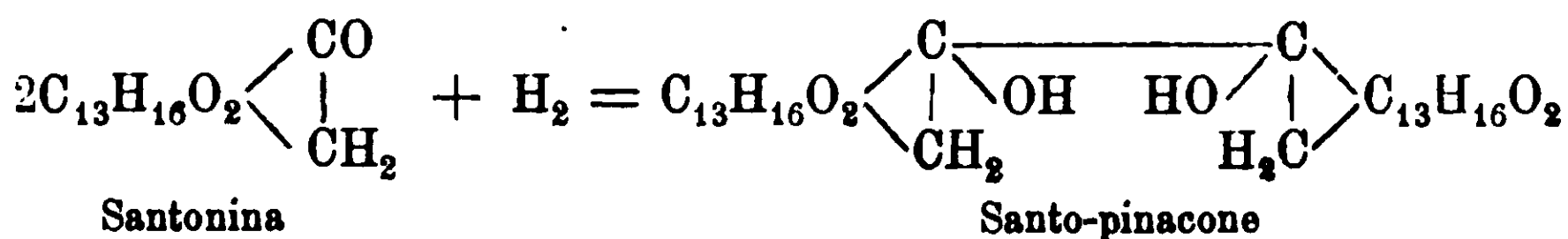
Gr. 0,2314 di sostanza diedero gr. 0,6636 di CO_2 e gr. 0,1537 di H_2O.

Da cui per 100 si ha :

	trovato	calcolato per			
C =	78,49	C_{30} —	78,60	C_{15} —	78,26
H =	7,50	H_{34} —	7,42	H_{18} —	7,82
		O_4 —	13,98	O_2 —	13,92
			100,00		100,00

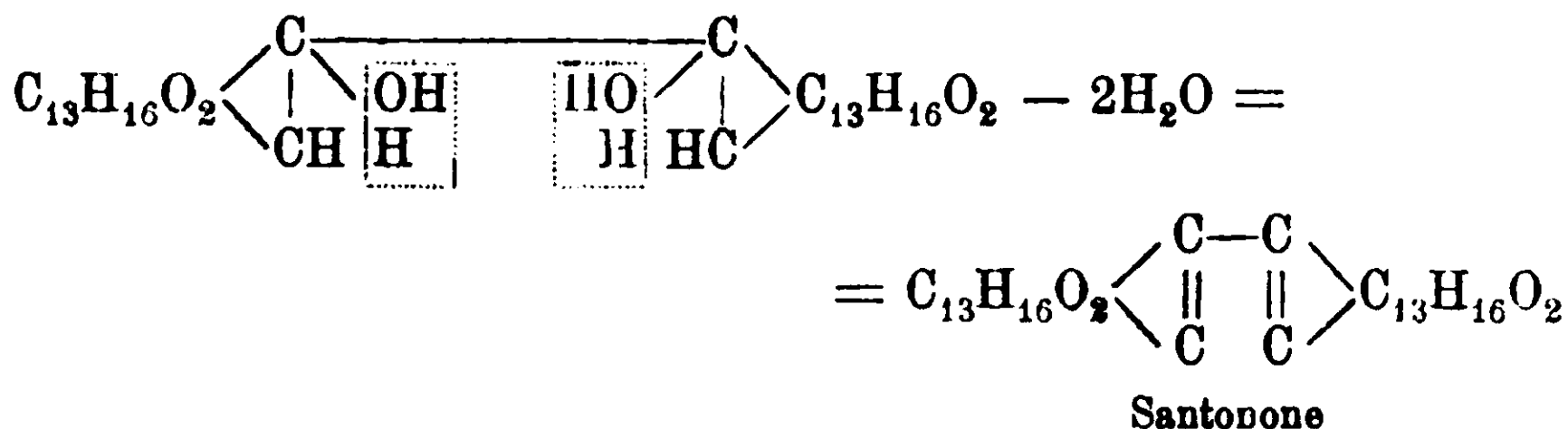
Come si vede i valori analitici trovati differiscono poco da quelli che si richiedono per la formola $C_{15}H_{18}O_2$ (Iposantonine), mentre si avvicinano molto di più a quelli calcolati per $(C_{15}H_{17}O_2)_2 = C_{30}H_{34}O_4$, e i risultati ottenuti nelle esperienze per la determinazione della grandezza molecolare non lasciano alcun dubbio sulla veridicità della seconda formola, e quindi sul modo di genesi, cioè che la santonina sottoposta all' azione dell' idrogeno nascente si comporti come un vero chetone, e dia luogo dapprima al pinacone:

$$2C_{13}H_{16}O_2{<}\begin{matrix}CO\\ |\\ CH_2\end{matrix} + H_2 = C_{13}H_{16}O_2{<}\begin{matrix}C\\ |\\ CH_2\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown OH\end{matrix}\text{———}\begin{matrix}HO\diagup\end{matrix}\begin{matrix}C\\ |\\ H_2C\end{matrix}{>}C_{13}H_{16}O_2$$

Santonina — Santo-pinacone

il quale, perdendo gli elementi di due molecole d' acqua, conduce al composto $C_{30}H_{34}O_4$, cioè :

$$C_{13}H_{16}O_2{<}\begin{matrix}C\\ |\\ CH\end{matrix}\begin{matrix}\diagdown \boxed{OH}\\ \boxed{H}\end{matrix}\text{———}\begin{matrix}\boxed{HO}\diagup\\ \boxed{H}\end{matrix}\begin{matrix}C\\ |\\ HC\end{matrix}{>}C_{13}H_{16}O_2 - 2H_2O =$$

$$= C_{13}H_{16}O_2{<}\begin{matrix}C—C\\ \| \quad \|\\ C \quad C\end{matrix}{>}C_{13}H_{16}O_2$$

Santonone

Determinai la grandezza molecolare col metodo crioscopico adoperando l' apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquantesimi di grado e come solvente il benzolo.

Ecco i risultati delle mie esperienze:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
—	—	—	—	—
1,5972	0,17	0,106	48,97	462
2,4427	0,27	0,110	48,95	445
1,6203	0,18	0,111	48,95	441

Sebbene questi risultati andassero abbastanza bene d' accordo col peso molecolare calcolato 458, pure per avere una conferma volli ripetere l'esperienza applicando il metodo ebullioscopico.

Ciò feci col metodo di Beckmann (1) fondato sull' innalzamento del punto di ebollizione delle soluzioni. Adoperando l' apparecchio da lui proposto e servendomi del benzolo (costante = 26,7) come solvente, trovai i seguenti valori:

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento molecolare	Peso molecolare
—	—	—	—	—
3,4091	0,20	0,0584	26,688	457

Il Santonone è una sostanza bianca di lucentezza setacea, insolubile nell' acqua tanto a freddo quanto a caldo, solubilissima a freddo nel benzolo; nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico diluito è solubile a caldo e col raffreddamento cristallizza.

È attivo alla luce polarizzata, ed è fortemente destrogiro.

Per gr. 2,1312 di Santonone sciolti nel benzolo al volume di 100 cm^3., la deviazione a destra, per un tubo lungo 220 mm. ed alla temperatura di 15^0, fu di 6^{0}07; da cui, per la riga gialla del sodio, si ha il potere rotatorio specifico:

$$[\alpha]_D = + 129,46 .$$

Acido santononico $C_{30}H_{38}O_6$.

Il Santonone conserva le proprietà lattoniche della santonina, si scioglie cioè a caldo negli idrati e carbonati alcalini e acidificando la soluzione si genera l'ossiacido corrispondente.

(1) Beckmann—" Bestimmung von molekulargewichten nach der Siedemethode ". Zeitschrift für physikalische Chemie T. VI, pag. 437. Anno 1890.

Però a differenza della santonina che, come è noto, conduce, secondo le condizioni, ora all'acido santoninico ([1]) ed ora all'acido santonico ([2]), il Santonone genera solamente un acido, il santononico è molto stabile, e quando perde gli elementi dell' acqua, non ne perde mai per una sola molecola, per dare l' acido lattonico corrispondente, ma per due, e in questo caso non ridà sempre il lattone primitivo, come fa l' acido santoninico, ma un isomero come avviene con l' acido iposantoninico; il quale, anche esso, come è noto, a seconda delle condizioni, ora ridà il lattone primitivo, l' Iposantonina, ed ora si trasforma nell' Iso-iposantonina.

Il metodo più comodo per preparare l'acido santononico è quello di sciogliere il Santonone in una soluzione di idrato di bario (per la qual cosa occorre mantenere in ebollizione il liquido per circa 10 ore), eliminare l' eccesso di barite mediante una corrente di anidride carbonica, filtrare ed alla soluzione fredda aggiungere dell' acido acetico. Il precipitato granuloso, così ottenuto, viene raccolto su filtro alla pompa e lavato per bene sino ad eliminazione completa dell'acido acetico.

Asciugato fra carta dapprima, essiccato completamente nel vuoto sull'acido solforico, viene disciolto nell'alcool assoluto; si filtra, se occorre, si distilla l'eccesso di solvente, riducendolo a piccolo volume, e col raffreddamento si depositano delle belle laminette lucenti che, essiccate a 100^0, fondono a 215-216^0 con sensibile sviluppo di bollicine gassose.

Analizzando due campioni differenti si ebbero i seguenti numeri che conducono alla formola $C_{30}H_{38}O_6$.

Infatti :

I. gr. 0,2687 di sostanza diedero gr. 0,7193 di CO_2 e gr. 0,1850 di H_2O.

II. gr. 0,3144 di sostanza diedero gr. 0,8370 di CO_2 e gr. 0,2230 di H_2O.

Da cui per 100 si ha :

([1]) Hesse. Ber. VI, 1280.

([2]) Cannizzaro e Sestini. Gazz. chim. ital. Vol. III, p. 241. Anno 1873.

	trovato		calcolato per			
	I.	II.				
C =	73,00	72,60	C_{30}	72,87	C_{30}	75,63
H =	7,65	7,88	H_{38}	7,69	H_{36}	7,56
			O_6	19,44	O_5	16,81
				100,00		100,00

La differenza tra i due percentuali calcolati, secondo che si ammetta l'addizione di una o due molecole di acqua, è evidente, e non può sorgere alcun dubbio sulla bibasicità dell'acido. Questa del resto viene confermata dall'analisi del sale di argento.

Per preparare questo si sciolse l' acido santononico nell' ammoniaca a freddo, si eliminò l' eccesso di alcali nel vuoto sull' acido solforico ed alla soluzione fredda si aggiunse del nitrato di argento.

Il precipitato incoloro lavato su filtro alla pompa, seccato dapprima nel vuoto e poi a 100°, fu sottoposto all' analisi e diede i seguenti numeri:

Gr. 0,4243 di sale diedero gr. 0,7890 di CO_2 e gr. 0,2089 di H_2O.
" 0,3120 " " " 0,5819 " " 0,1540 "
" 0,4577 " " alla calcinazione gr. 0,1380 di argento.

Da cui per 100 si ha:

	trovato		calcolato per			
	I.	II.				
C =	50,71	50,86	C_{30}	50,84	C_{30}	61,74
H =	5,47	5,48	H_{36}	5,08	H_{35}	6,00
Ag =	30,15	—	Ag_2	30,50	Ag	18,52
			O_6	13,58	O_5	13,74
				100,00		100,00

L'acido santononico, cristallizzato dall'alcool, si presenta in belle laminette di lucentezza micacea.

È insolubile nell' acqua, molto solubile a freddo negli alcooli etilico e metilico e poco, anche a caldo, nell'etere, benzolo, etere acetico e cloroformio.

È attivo alla luce polarizzata ed è destrogiro.

Grammi 1,2992 di acido sciolti nell'alcool al volume di 100 cm^3. diedero col suddetto apparecchio una deviazione a destra di $1^0,06$ ($t = 20^0,5$), da cui il potere rotatorio specifico calcolato è :

$$[\alpha]_D = + 37,08 \ ^{(1)} .$$

Una soluzione diluita del sale ammonico dà le seguenti reazioni:

Cloruro di calcio — nessun precipitato a freddo, precipitato bianco voluminoso a caldo;

Cloruro di bario „ *di stronzio* *Solfato di magnesio*	Nessun precipitato nè a freddo, nè a caldo.

Solfato manganoso — leggiero intorbidamento a freddo, voluminoso precipitato bianco a caldo;

Solfato di zinco *Cloruro mercurico* *Acetato di piombo* *Cloruro di cadmio*	Precipitato bianco insolubile a caldo;

Solfato di nichelio — nessun precipitato a freddo, a caldo precipitato bianco-verdastro;

Nitrato di cobalto — nessun precipitato a freddo, a caldo precipitato bianco-roseo che si discioglie col raffreddamento;

Solfato di rame — a freddo precipitato color celeste insolubile a caldo.

L' acido santononico disidratato con l' anidride acetica ridà il

(1) In soluzione nell' acido acetico glaciale invece si presentò levogiro; ma ciò si spiegherebbe ammettendo il fatto che l' acido santononico, subendo una parziale disidratazione, si trasformasse gradatamente nell'Iso-santonone, fortemente levogiro. — Infatti: lasciando, dopo la prima osservazione, la soluzione nel tubo del polarimetro e facendo delle altre letture con l' intervallo tra la prima e la seconda di due giorni e per le successive di quattro giorni, si trovò che la deviazione andava aumentando in ragion diretta del tempo.

Per gr. 1,5284 di sostanza sciolti nell'acido acetico al volume di 100 cm^3., le deviazioni a sinistra, per una temperatura oscillante tra 20^0 e 21^0, furono:

$$0^0,88 \ ; \ 1^0,10 \ ; \ 1^0,50 \ ; \ 1^0,85$$

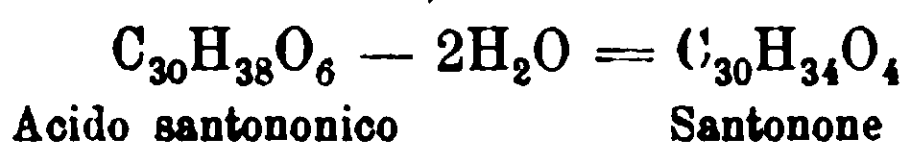
da cui i rispettivi poteri rotatori specifici calcolati sono .

$$[\alpha]_D = -26,17 \ ; \ -32,7 \ ; \ -44,6 \ ; \ -55,0 \ .$$

Santonone nel modo perfettamente analogo con cui dall'acido iposantoninico si riottiene l'Iposantonina.

L' esperienza si fece sciogliendo a caldo l' acido nell' anidride acetica e protraendo il riscaldamento per circa un' ora. Si distillò il solvente a pressione ridotta, ed il residuo, lavato con acqua, fu cristallizzato varie volte dall'alcool sino ad averlo perfettamente incoloro.

L'abito cristallino, la estrema solubilità nel benzolo e la temperatura di fusione non lasciarono alcun dubbio che l'acido santononico, perdendo gli elementi dell'acqua, s'era trasformato nel Santonone e precisamente secondo la equazione seguente:

$$\underset{\text{Acido santononico}}{C_{30}H_{38}O_6} - 2H_2O = \underset{\text{Santonone}}{C_{30}H_{34}O_4}$$

Iso-santonone.

Non avviene così quando come disidratante si adopera l' acido solforico. Se ad una soluzione alcoolica concentrata e ben fredda si aggiunge dell'acido solforico concentrato a poco alla volta, si agita e si continua a raffreddare con ghiaccio; pochi minuti dopo il liquido s'intorbida e si deposita una sostanza bianca polverulenta molto meno solubile nell'alcool bollente e con un punto di fusione molto più elevato (280°).

Questa sostanza è l'*Iso-santonone* isomero al Santonone.

Allo stesso prodotto si perviene quando l' acido santononico si riscalda su b. m. in seno all'acqua od in soluzione alcoolica diluita oppure eterea.

La soluzione alcoolica, limpida ed acidissima alle carte di tornasole, dà luogo ad un precipitato bianco polverulento e perde del tutto la sua acidità.

Il precipitato, ridisciolto nell' alcool assoluto bollente, non cristallizza, ma si deposita in forma di mammelloncini che al microscopio non presentano alcuna forma cristallina ben definita.

La sostanza ricristallizzata, per dir così, dall' alcool due o tre volte, raggiunse un punto di fusione costante a 280° (bagno di paraffina) e seccata a 100°, diede numeri che concordano con la formola $C_{30}H_{34}O_4$.

Infatti :

I. gr. 0,1570 di sostanza diedero gr. 0,4520 di CO_2 e gr. 0,1100 di H_2O.

II. gr. 0,2578 di sostanza diedero gr. 0,7416 di CO_2 e gr. 0,1732 di H_2O.

Da cui per 100 si ha :

	calcolato	trovato I.	trovato II.
C_{30}	78,60	78,51	78,42
H_{34}	7,42	7,78	7,48
O_4	13,98		
	100,00		

Anche per l' Iso-santonone si fece l' esperienza crioscopica (in soluzione acetica) e si trovarono le seguenti cifre concordantissime :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
0,9353	0,08	0,085	38,93	458

L' Iso-santonone è una sostanza bianca, inalterabile alla luce, fonde a 280^0 decomponendosi.

È affatto insolubile nell'acqua e nella ligroina. Pochissimo solubile a freddo negli alcooli etilico e metilico, molto più quando sono assoluti e bollenti, in modo che questi due solventi si prestano benissimo per la sua purificazione.

È molto solubile a freddo nel cloroformio e discretamente nel benzolo, ma non quanto il Santonone: da ambo i solventi la sostanza può essere precipitata mediante l' aggiunta di un eccesso di ligroina.

È poco solubile nell'etere, discretamente nell'acido e nell' etere acetico.

Alla luce polarizzata è fortemente levogiro.

Per gr. 0,9758 di Iso-santonone sciolti nell'acido acetico glaciale

al volume di 100 cm³., si ebbe col suddetto apparecchio una deviazione a sinistra di $5^0,68$ ($t = 17^0$), da cui:

$$[\alpha]_D = -264,70 .$$

È notevole il parallelismo tra le proprietà delle due Iposantonine e dei due Santononi.

L'Iposantonina (p. f. $= 152\text{-}153^0$), immediato prodotto di trasformazione della Santoninammina, fonde ad una temperatura più bassa della Iso-iposantonina (p. f. $= 169^0,5$); la prima è destrogira, la seconda levogira e con un potere rotatorio specifico inverso e poco più che doppio di quello della prima.

Analogamente avviene per il Santonone e l'Iso-santonone, e questa analogia si può meglio rilevare dal seguente specchietto:

	Iposantonina	Iso-iposantonina	Santonone	Iso-santonon
p. f....	153^0	169^0	223^0	280^0
$[\alpha]_D$...	+ 32 ,7	— 73 ,7	+ 129 ,4	— 264 ,7

Lo stesso può dirsi in quanto al loro coefficiente di solubilità nei vari solventi. Così ad esempio:

Il Santonone, come l'Iposantonina, è solubilissimo a freddo nel benzolo ed a caldo nell'alcool assoluto.

L'Iso-santonone, come l'Iso-iposantonina, invece è poco solubile a freddo nel benzolo e difficilmente a caldo nell'alcool assoluto.

Queste ed altre proprietà del Santonone e del suo isomero confermano sempre più l'idea della riunione di due identici residui iposantoninici.

L'Iso-santonone si può ottenere anche direttamente riducendo la santonina con acido acetico al 70 $^0/_0$ e polvere di zinco.

In questo caso però durante la reazione non si ha alcuna separazione di sostanza dal solvente come avviene per il Santonone.

Si preparò nel seguente modo:

Si sciolsero a caldo gr. 10 di santonina in cm³. 300 di acido acetico al 70 $^0/_0$, si aggiunse a poco per volta dello zinco in polvere e si facilitò la riduzione versando alcune stille di cloruro platinico.

La soluzione si colorò in giallo e, dopo circa sei ore di riscaldamento su b. m., si versò in gran volume di acqua.

Il voluminoso precipitato così ottenuto, raccolto su filtro, fu lavato dapprima con acqua e poscia con alcool diluito per asportare la maggior parte della resina. Il residuo quasi bianco, ma tuttavia inquinato da poca resina , si sciolse nell' alcool assoluto bollente, da cui, col raffreddamento, si depositò sulle pareti del recipiente formando dello incrostazioni. Queste vennero ridisciolte nell'alcool assoluto e lasciate depositare. Ciò si ripetè finchè l' alcool, anche ridotto a piccolo volume, restò perfettamente incoloro.

A questo stato di purezza, la sostanza raggiunse la temperatura di fusione di 280°.

Però il rendimento fu scarso e trovai migliore il seguente processo di purificazione :

Il precipitato, ottenuto versando la soluzione acetica nell'acqua, lavato sino ad eliminazione completa dell' acido acetico, si trattò all'ebollizione con una soluzione di barite; si eliminò in tal modo la maggior parte della resina rimasta indisciolta e la soluzione baritica fu sottoposta ad una corrente di anidride carbonica che insieme col carbonato di bario fece precipitare dell'altra resina.

La soluzione tuttavia leggermente colorata in giallo, acidificata con una soluzione diluita di acido cloridrico, diede luogo ad un precipitato gelatinoso. Si scaldò il tutto su b. m. per circa un'ora e la sostanza a poco a poco assunse una forma granulosa. A questo punto fu raccolta su filtro, lavata per bene e seccata a 100°.

Così presentossi bianca e di apparente purezza ; ma conteneva ancora dell'altra resina. Per liberarla da questa si sciolse a caldo nella più piccola quantità possibile di benzolo anidro e dalla soluzione ben fredda, versando a poco per volta della ligroina , si separò una sostanza attaccaticcia e giallognola che si fissò sulle pareti del recipiente; si travasò il liquido, già in gran parte schiarito, e si aggiunse dell' altra ligroina : si ottenne un altro precipitato granuloso. Raccolto questo su filtro, si aggiunse al filtrato un grande eccesso di ligroina che fornì una buona quantità di Iso-santonone discretamente puro. Seccato a 100°, fu sciolto nell'alcool assoluto bollente da cui col raffreddamento si depositò nella suddetta forma mammellonare. Si ripetè il trattamento con alcool finchè il solvente , anche ridotto a piccolo volume , restò affatto incoloro.

Così ottenuto, l'Iso-santonone è perfettamente bianco, fonde pure

a 280° e presenta tutte le proprietà riferite per quello ottenuto dall'acido santononico.

All'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,1878 di sostanza diedero gr. 0,5412 di CO_2 e gr. 0,1308 di H_2O.

Da cui per 100 si ha :

	trovato		calcolato
C =	78,55	C_{30}	78,60
H =	7,73	H_{34}	7,42
		O_4	13,98
			100,00

Si ripetè la determinazione crioscopica e per la soluzione acetica si trovarono le seguenti cifre :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
0,6795	0,06	0,088	38,93	443

L'identità venne confermata pure dal potere rotatorio specifico.

Infatti : gr. 0,7064 di sostanza sciolti nell'acido acetico glaciale, al volume di 100 cm^3. diedero col menzionato apparecchio una deviazione a sinistra di $3^0,82$ ($t = 21^0,8$) da cui :

$$[\alpha]_D = -245,80 .$$

In quanto alla genesi dell'Iso-santonone bisogna ammettere che dapprima l' idrogeno nascente, agendo sulla santonina, dia luogo alla formazione del Santonone. Questo, assumendo gli elementi dell' acqua, generi l' ossiacido corrispondente, il quale, in quelle condizioni, perda di nuovo gli elementi dell' acqua per ridare non il lattone primitivo, ma il suo isomero.

Infatti, sciogliendo a caldo il Santonone nell' acido acetico al 70 °/₀ e raffreddando, poco dopo si riottiene in begli aghetti la sostanza inalterata ; ma se si prolunga per un giorno il riscaldamento, dal liquido non si separano affatto tracce di sostanza.

Versando la soluzione in gran volume di acqua, si ottiene un

precipitato che raccolto su filtro e disciolto nell' alcool assoluto, non cristallizza più in aghetti, ma nei soliti mammellonoini dal punto di fusione 280°.

Per dimostrare poi che il Santonone per trasformarsi nell' Iso-santonone bisogna che assuma gli elementi dell' acqua, rifeci l' esperienza adoperando l'acido acetico cristallizzabile. Scaldai la soluzione durante lo stesso tempo e ricuperai la sostanza con lo stesso metodo : dall' alcool riottenni il Santonone inalterato, cristallizzato in aghetti lucenti e col punto di fusione 223°.

Questa trasformazione dell'uno nell' altro lattone ricorda quella dell'Iposantonina nell' Iso-iposantonina, effettuata quasi nelle identiche condizioni.

Infine ridussi pure la santonina con polvere di zinco ed acido acetico cristallizzabile ed ottenni direttamente l'Iso-santonone.

In questo caso è da presumere che l'acqua di reazione sia sufficiente per determinare la suddetta trasformazione.

Acido iso-santononico.

Il processo por cui dall' Iso-santonone si passa all' acido corrispondente è analogo a quello descritto per l'acido santononico. Si scioglie cioè a caldo nella barite e si acidifica la soluzione baritica con acido acetico. Il precipitato bianco gelatinoso che si ottiene, viene raccolto su filtro, lavato con acqua fredda sino ad eliminazione completa dell' acido acetico, compresso fra carta ed essiccato nel vuoto sull'acido solforico.

L' ossiacido, così preparato, è una polvere candida solubilissima a freddo nell'alcool, cui impartisce una reazione molto acida. Preparato di recente, fonde a 167-168° senza alterarsi; innalzando però la temperatura sino a 200°, risolidifica per fondere di nuovo a circa 280°.

Si può scaldare per poco a 100° senza che si alteri; invece se lo si lascia per qualche tempo a sè, a differenza dell' acido santononico, perde la sua acidità e si trasforma completamente nell'Iso-santonone.

Tutti i tentativi per averlo in uno stato di purezza sufficiente per l'analisi andarono a vuoto; mi limitai quindi a comprovare la sua bibasicità per mezzo del sale di argento.

Questo si ebbe per doppia decomposizione da quello di bario, preparato sciogliendo il lattone purissimo nella barite. Eliminato l' eccesso di questa mediante una corrente di anidride carbonica, si evaporò la soluzione sino a secchezza, si riprese con acqua e si trattò con nitrato di argento. Il precipitato bianco e granuloso, raccolto su filtro, venne lavato con acqua, seccato a 100^0 e calcinato.

Gr. 0,1708 di sale diedero alla calcinazione gr. 0,0522 d'argento.

Da cui:

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{36}O_6Ag_2$
Ag $^0/_0$ =	30,56	30,50

I sali di quest'acido in soluzione acquosa sono molto instabili, ed anche a temperatura ordinaria subiscono la decomposizione idrolitica.

La soluzione del sale di bario ad esempio, non solo a caldo, ma anche a temperatura ordinaria a poco a poco s' intorbida e finisce dopo qualche tempo per dare un copioso precipitato misto di lattone e di carbonato baritico.

La soluzione del sale ammonico, preparata sciogliendo l' acido in piccolo eccesso di ammoniaca, appena si scalda, dà luogo ad un abbondante precipitato gelatinoso dapprima e granuloso poco dopo. A temperatura ordinaria si mantiene limpida per qualche tempo, ma in capo a pochi giorni dal liquido si separa l' acido iso-santononico in forma di una massa gelatinosa simile all'acido silicico idrato, ed a poco a poco va trasfomandosi nel lattone.

L'acido iso-santononico anch' esso è attivo alla luce polarizzata ed è levogiro.

La determinazione si fece sciogliendo nell'alcool assoluto e freddo l' acido appena precipitato, ben lavato e compresso fra carta; se ne misurarono 25 cm^3. alla temperatura di 20^0, subito si versò nel tubo del polarimetro e si fecero rapidamente lo osservazioni. Si evaporò poscia la soluzione a caldo su capsula di vetro tarata e si pesò la quantità di Iso-santonone.

Calcolando quindi la quantità dell' acido, si ebbe, per gr. 1,142 di sostanza sciolti nell' alcool al volume di 100 cm^3., una deviazione a sinistra di 4^0,06, da cui:

$$[\alpha]_D = -40,39 .$$

L'analogia tra quest'acido e quello corrispondente all'Iso-iposantonina è più evidente, specialmente in quanto riguarda la loro instabilità.

Si differenziano però per il senso del loro potere rotatorio, dappoichè nel mentre nell'acido iso-iposantoninico è in senso inverso a quello del corrispondente lattone, nell'acido iso-santononico si mantiene, minore sì, ma nello stesso senso del suo lattone.

La stessa differenza esiste tra gli acidi iposantoninico e santononico.

Renderò noti fra breve i risultati della ossidazione degli acidi santononici. Per ora ho creduto degno di interesse lo studio di questi prodotti di condensazione che per la prima volta si ottengono dalla santonina.

Roma, 21 giugno 1892.

Studj sui composti ossimmidici.

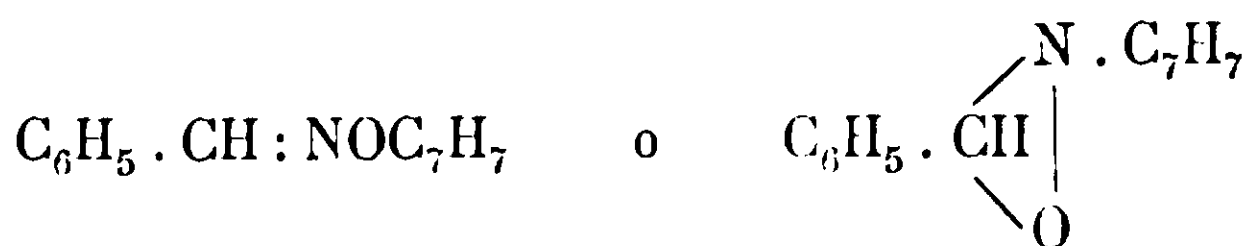
(III. *Comunicazione*)

Sull'azione della fenilidrazina su talune aldossime isomere;

di G. MINUNNI e G. CORSELLI.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

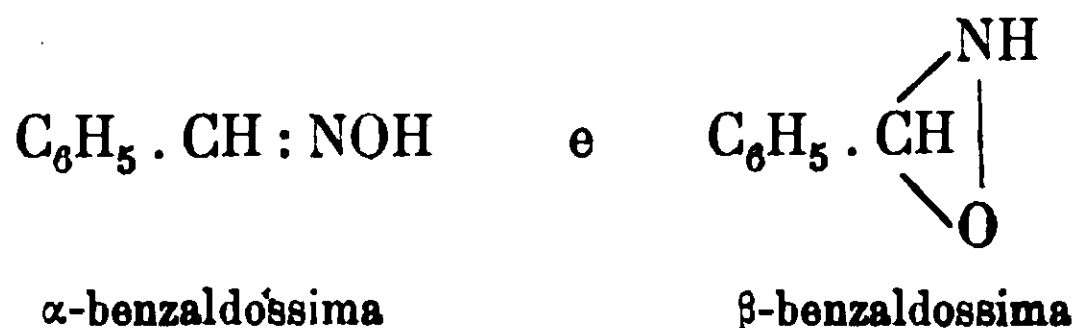
Le ricerche sull'azione della fenilidrazina sulle aldossime isomere furono intraprese da uno di noi, insieme al Dott. L. Caberti, in un'epoca, in cui la struttura del gruppo ossimmidico nelle due serie di ossime non era stata ancora chiarita [1]. Il Beckmann, avendo dimostrato [2] in modo evidente che l'etere benzilico dell'α-benzaldossima e quello della β-benzaldossima sono costituiti rispettivamente secondo le formole

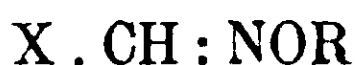
$$C_6H_5 . CH : NOC_7H_7 \quad \text{o} \quad C_6H_5 . CH \begin{array}{l} \diagup N . C_7H_7 \\ \diagdown O \end{array}$$

(1) Gazz. Chim. Ital. t. **21**, I, 136.

(2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. XXII, 429, 514, 1531.

ammise anche per le aldossime isomero la diversa struttura del gruppo ossimmidico, assegnando alle due benzaldossime le formolo seguenti :

$$C_6H_5 . CH : NOH \quad \text{e} \quad C_6H_5 . CH\begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown O \end{matrix}$$

α-benzaldossima β-benzaldossima

Però le ricerche ulteriori provarono che dalla struttura degli eteri non si può dedurre con sicurezza quella delle ossime, dappoichè fu constatato dallo stesso Beckmann (1) ed in seguito da Goldschmidt (2) che nell'eterificazione di queste sostanze avvengono quasi sempre trasposizioni molecolari, e che anche le isoossime sono in grado di fornire ossieteri dalla formola generale :

$$X . CH : NOR$$

In occasione delle sue ricerche sull'azione dell'isocianato di fenile sulle ossime isomere (3) Goldschmidt affermò per la prima volta che le α-ossime e le β-ossime hanno la stessa struttura, contengono cioè tutte il gruppo ossimmidico normale (NOH). Queste affermazioni del Goldschmidt non erano però ben fondate, come uno di noi fece già rilevare in una precedente comunicazione (4).

Sembrò ad uno di noi non privo d'interesse lo studio dell'azione della fenilidrazina sulle ossime isomere. Per mezzo di questa base, che le esperienze allora note autorizzavano a considerare come un reagente caratteristico per constatare la presenza del gruppo ossimmidico normale (NOH), sembrava possibile non solo la soluzione del problema, cui abbiamo precedentemente accennato, ma anche la sintesi di una nuova classe di idrazoni.

Nel lavoro sulle benzaldossime fu provato che queste sostanze si trasformano per l'azione della fenilidrazina nello stesso idrazone normale dell'aldeide benzoica. Le ricerche interrotte allora per

(1) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. XXII, 1531.
(2) Berichte „ „ „ t. XXIII, 2163.
(3) Berichte „ „ „ t. XXII, 3101.
(4) Gazz. Chim. Ital. t. 21, 1, 136.

l'allontanamento del Dott. Caberti da questo laboratorio, furono da noi riprese ed estese a quasi tutte le aldossime isomere finora conosciute. Abbiamo trovato che anche le ossime dell'aldeide anisica, dell' aldeide m-nitrobenzoica e del cuminolo si comportano come quelle dell'aldeide benzoica: dalle due serie di ossime abbiamo sempre ottenuto, per l'azione della fenilidrazina, l'idrazone normale, quello stesso cioè che si forma per trattamento diretto di questa base con l'aldeide rispettiva.

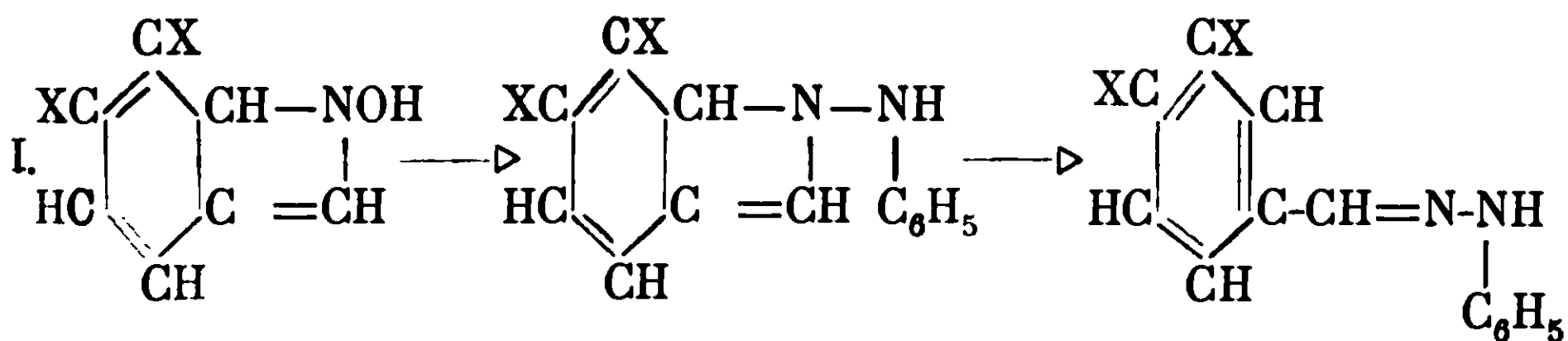
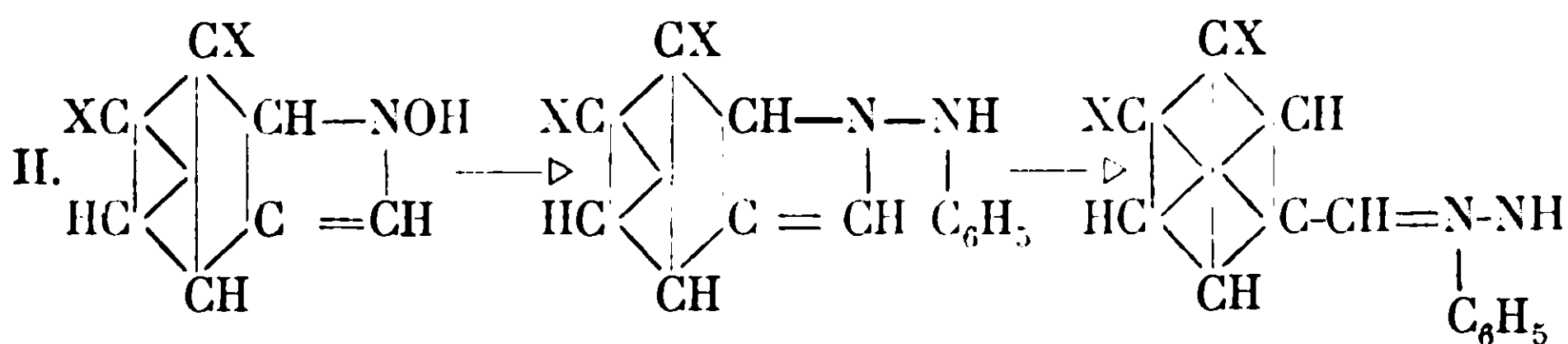
Questi risultati, per quanto interessanti per la conoscenza delle ossime isomere, non risolvono però la questione della struttura del gruppo ossimmidico nelle due serie di ossime, perchè le nostre esperienze sull'azione della fenilidrazina sugli eteri delle ossime, esperienze che comunicheremo nella seguente memoria, provano che questa base agisce in modo analogo e con eguale facilità tanto sul gruppo ossimmidico normale (NOH), quanto sul gruppo isoossimmidico $\left(\left\langle \begin{matrix} NH \\ | \\ O \end{matrix} \right\rangle\right)$ e che perciò non può essere considerata più come un reagente caratteristico per il primo di questi gruppi.

I risultati delle esperienze di Hantzsch sui derivati acetilici delle aldossime isomere ([1]) hanno reso oramai assai probabile la presenza del gruppo (NOH) anche nelle isoossime, ed hanno confermato, in uno dei punti più importanti, l'esattezza delle formolo di struttura che uno di noi ha assegnato alle β-aldossime. Noi spieghiamo la trasformazione di queste sostanze in idrazoni normali ammettendo che nell'azione della fenilidrazina sulle isoossime si formino dapprima isoidrazoni a nucleo laterale, e che questi in una seconda fase si trasformino negli idrazoni normali stabili.

Queste trasformazioni si possono rappresentare in due modi, secondo che si prende per base la formola del benzolo di Kekulé oppure quella di Claus:

```
         CX                      CX                              CX
 XC//\CH—NOH          XC//\CH—N—NH               XC//\CH
I.  |    |      |   ——▷    |    |      |    |   ——▷      |    ||
 HC\\ /C  =CH          HC\\ /C  =CH  C6H5          HC\\ /C-CH=N-NH
      CH                      CH                              CH          |
                                                                        C6H5
```

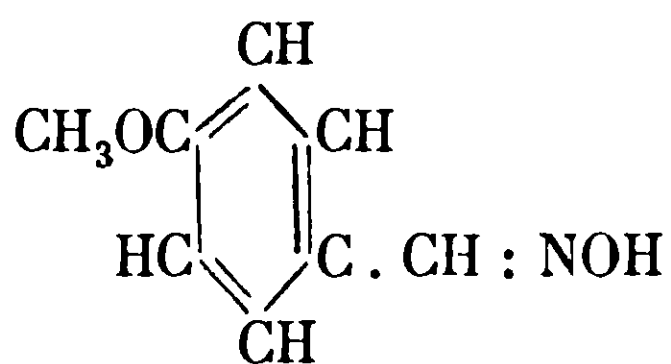
([1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. XXIV, 36.

```
        CX                          CX                              CX
  XC/  \CH—NOH          XC/  \CH—N—NH           XC/  \CH
II. |    |   |     ——▷   |    |   |  |     ——▷    |    |
  HC\  /C =CH           HC\  /C = CH C6H5       HC\  /C-CH=N-NH
        CH                          CH                              CH         |
                                                                              C6H5
```

Trattandosi di sostanze così poco stabili non è esclusa la possibilità che le isoossime, prima di reagire con la fenilidrazina, si trasformino in α-ossime; però nelle condizioni in cui abbiamo operato, è poco probabile che si verifichi questa trasformazione. La reazione fra le ossime e la fenilidrazina avviene ad una temperatura inferiore ai 100° fuori del contatto di acqua od altri agenti notoriamente capaci di produrre trasposizioni e solo in presenza di sostanze basiche. È noto che le isoossime cristallizzano quasi tutte inalterate dalle loro soluzioni in ammoniaca bollente.

Ciò premesso descriviamo le esperienze fatte.

I. α-*Anisaldossima e fenilidrazina.*

L'α-anisaldossima, cui spetta la formola di struttura seguente :

```
          CH
  CH3OC//  \CH
      |     ||
     HC\\  /C . CH : NOH
          CH
```

fu preparata secondo il metodo seguito nella preparazione dell'α-benzaldossima. Il prodotto grezzo fu purificato cristallizzandolo dalla ligroina bollente, in cui è poco solubile; si ottennero cristalli bianchissimi fusibili a 62°.

Riscaldammo gr. 5,5 di ossima ben secca con gr. 4 di fenilidrazina a b. m. per circa cinque ore, ed osservammo, come al solito, sviluppo di ammoniaca. Per raffreddamento la massa oleosa si rapprese in cristalli, che furono purificati spargendoli dapprima su lastra porosa e poi cristallizzandoli dall'alcool bollente. Si ebbero delle laminette bianche fusibili a 120-121°; alla stessa tem-

peratura fonde, secondo le osservazioni di Rudolph (1), l' idrazone dell'aldeide anisica.

L'analisi della sostanza diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1325 di sostanza fornirono gr. 0,0775 di acqua e gr. 0,3605 di acido carbonico.

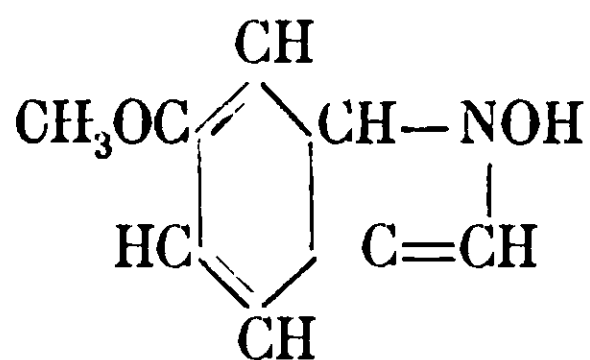
II. gr. 0,3778 di sostanza fornirono cc. 42 di azoto misurati alla temperatura di 17° ed alla pressione di mm. 758.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_4(OCH_3)CH:N.NHC_6H_5$		trovato I.	trovato II.
C_{14} =	168	74,33	74,20	—
H_{14} =	14	6,20	6,49	—
O =	16	7,08	—	—
N_2 =	28	12,39	—	12,8
	226	100,00		

II. β-*Anisaldossima e fenilidrazina.*

La β-anisaldossima, cui, secondo la teoria strutturistica esposta da uno di noi, compete la seguente formola di struttura

```
            CH
CH3OC //  \ CH—NOH
      |    |    |
    HC \\ /  C=CH
         CH
```

fu preparata facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione dell' α-derivato puro in etere assoluto, operando con circa 5 gr. per volta, perchè si osservò che, impiegando una maggiore quantità di prodotto, avveniva la rigenerazione dell' α-ossima, forse per l'azione troppo prolungata dell' acido cloridrico. Si purificò la β-ossima cristallizzandola dal benzolo, e si ebbero bellissimi aghi fusibili a 128-130° (130° secondo Beckmann).

Si riscaldarono quantità equimolecolari di β-ossima e fenilidrazina a b. m. per alcune ore; cessato lo sviluppo di ammoniaca si

(1) Berichte d. deusch. chem. Ges., t. XXII, Referate, pag. 14.

raffreddò la massa oleosa con un miscuglio frigorifero per facilitare la cristallizzazione.

Ricristallizzando il prodotto grezzo dall' alcool bollente si ebbe una sostanza identica a quella ottenuta dall'α-anisaldossima. Fondeva infatti a 121-122°, e diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2238 di sostanza fornirono gr. 0,1278 di acqua e gr. 0,6085 di acido carbonico.

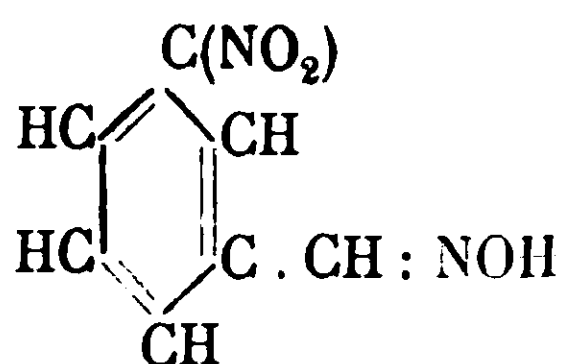
II. gr. 0,2198 di sostanza diedero cc. 23 di azoto misurati alla temperatura di 13° ed alla pressione di mm. 769,8.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato	
	$C_6H_4(OCH_3)CH : N . NHC_6H_5$		I.	II.
C_{14} =	168	74,33	74,13	—
H_{14} =	14	6,20	6,34	—
N_2 =	28	12,39	—	12,53
O =	16	7,08	—	—
	226	100,00		

III. *α-m-Nitrobenzaldossima e fenilidrazina.*

Questa ossima costituita secondo la formola

```
       C(NO2)
   HC//  \CH
     |    ||
   HC\\  /C . CH : NOH
       CH
```

fu preparata seguendo le indicazioni di Gabriel ([1]).

Il prodotto ottenuto fu cristallizzato dall'acqua calda; si separò in aghi bianchi fusibili a 122° e non già a 118-119° come asserisce Gabriel.

La trasformazione dell' α-metanitrobenzaldossima nell' idrazone corrispondente non si effettua se si riscaldano direttamente a bagno salato l'ossima e la fenilidrazina; anche prolugando il riscaldamento per molte ore la maggior parte dell'ossima rimane inal-

([1]) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. XVI, 1997.

terata, mentre una piccola porzione si trasforma in prodotti resinosi. In queste condizioni si forma inoltre una certa quantità di benzolo per ossidazione della fenilidrazina.

La trasformazione dell' ossima nell' idrazone si compie quasi quantitativamente e senza formazione di resina, se si fa bollire la soluzione alcoolica concentrata dell'ossima in presenza della quantità calcolata di fenilidrazina. Distillato la maggior parte dell' alcool, si svapora il residuo a secchezza a b. m.; si ottiene per raffreddamento una massa rossastra compatta che viene riscaldata a b. m. con acqua per liberarla dalla piccola quantità di ossima rimasta eventualmente inalterata. Il residuo insolubile in acqua fu ricristallizzato dall'alcool bollente; si ebbero dei cristallini aghiformi di color rosso fusibili a 123^0, che all'analisi diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1985 di sostanza fornirono gr. 0,0843 di acqua e gr. 0,4705 di acido carbonico.

II. gr. 0,2072 di sostanza fornirono cc. 30,8 di azoto misurati alla temperatura di 19^0 ed alla pressione di 762 mm.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato %	
	$C_6H_4(NO_2)CH:N.NHC_6H_5$		I.	II.
C_{13} =	156	64,73	64,64	—
H_{11} =	11	4,57	4,71	—
N_3 =	42	17,43	—	17,1
O_2 =	32	13,27	—	—
	241	100,00		

Abbiamo preparato l' idrazone per l' azione diretta della fenilidrazina sull'aldeide m-nitrobenzoica, per confrontarlo col prodotto da noi ottenuto. Riscaldammo a b. m. quantità equimolecolari delle due sostanze in soluzione alcoolica concentrata; dopo alcuni minuti precipitò una sostanza cristallina rossa che si separò dall' alcool bollente in finissimi aghi rossi fusibili anche a 123^0.

All'analisi si ebbero questi risultati:

I. gr. 0,3586 di sostanza fornirono gr. 0,8518 di anidride carbonica e gr. 0,1576 di acqua.

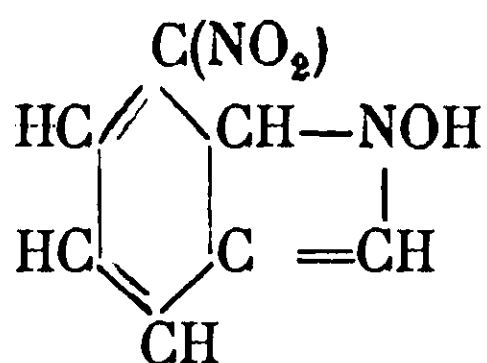
II. gr. 0.2114 di sostanza fornirono cc. 31,8 di azoto misurati a 20^0 ed alla pressione di mm. 761.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_4(NO_2)CH : N . NHC_6H_5$	calcolato I.	II.
Carbonio	64,73	64,7	—
Idrogeno	4,57	4,8	—
Azoto	17,43	—	17,3

IV. β-*m-Nitrobenzaldossima e fenilidrazina.*

Alla β-metanitrobenzaldossima compete secondo la teoria strutturistica la formola di costituzione

```
       C(NO2)
   HC//  \CH—NOH
     |    |    |
   HC\   /C  =CH
       CH
```

La sostanza fu preparata col solito metodo, facendo passare acido cloridrico gassoso secco nella soluzione eterea dell' α-ossima pura e decomponendo il cloridrato con carbonato sodico. Si purificò il prodotto cristallizzandolo dall'etere donde si separò in aghi incolori fusibili a 119^0 (116-118^0 secondo Goldschmidt).

Siccome il punto di fusione della β-ossima differisce di poco da quello dell' α-ossima, abbiamo creduto opportuno trasformare una porzione del prodotto ottenuto nell'etere benzilico, per accertarci che avevamo per le mani realmente la β-ossima. A tale scopo trattammo la sostanza con etilato sodico e cloruro di benzile, e purificammo il prodotto cristallizzandolo dall' alcool. Si ebbero aghi gialli fusibili a 146-147^0 (148^0 secondo Goldschmidt).

Riscaldando l'isoossima con fenilidrazina, in quantità equimolecolari, per circa due ore a b. m., si osserva liquefazione completa della massa, indi sviluppo di ammoniaca. In queste condizioni però il prodotto si resinifica in grandissima parte, e dal liquido bruno oleoso non si potè separare che una piccola quantità di sostanza cristallina che aveva tutti i caratteri dell' idrazone già descritto. Fondeva a 123^0, e diede all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,1212 di sostanza fornirono gr. 0,2863 di anidride carbonica e gr. 0,0512 di acqua.

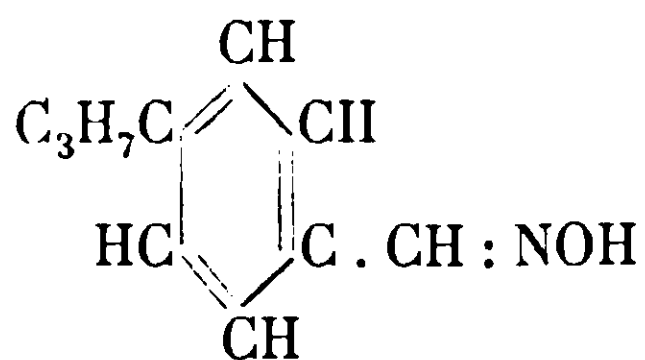
In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_4(NO_2)CH : N . NHC_6H_5$		trovato
C_{13} =	156	64,73	64,52
H_{11} =	11	4,57	4,69
N_3 =	42	17,43	—
O_2 =	32	13,27	—
	241	100,00	

Il metodo seguito per trasformare l' α-ossima nell'idrazone (riscaldamento con fenilidrazina in soluzione alcoolica) non si potè applicare alla β-m-nitrobenzaldossima, perchè, avendo riscaldato questo corpo da solo con alcool a b. m., osservammo che si trasformava completamente nell'isomero più stabile.

V. *α-Cuminaldossima e fenilidrazina.*

La cuminaldossima normale

```
            CH
   C3H7C //  \ CH
        |     ||
       HC \  / C . CH : NOH
            CH
```

fu preparata secondo il solito metodo, indi purificata sciogliendola in idrato sodico e precipitandola con anidride carbonica; fondeva a 57-58° (a 52° secondo Westenberger, a 58° secondo Goldschmidt).

Il miscuglio di quantità equimolecolari di ossima e fenilidrazina fu riscaldato a b. m.; la massa si liquefece, indi si svolse, come al solito, ammoniaca. Finita la reazione si raffreddò il prodotto con un miscuglio frigorifero per facilitare la cristallizzazione, si sparse la massa cristallina su lastra porosa, e finalmente si cristallizzò dall'alcool acquoso. Si ebbero degli aghi lunghi incolori fusibili a 124-125°, che diedero all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,1315 di sostanza fornirono gr. 0,3884 di anidride carbonica e gr. 0,0914 di acqua.

II. gr. 0,2016 di sostanza diedero cc. 19,5 di azoto misurati alla temperatura di 21° ed alla pressione di mm. 765.

In 100 parti :

		calcolato per $C_6H_4(C_3H_7)CH : N . NHC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{16} =	192	80,67	80,55	—
H_{18} =	18	7,57	7,71	—
N_2 =	28	11,76	—	11,1
	238	100,00		

Per l' azione diretta della fenilidrazina sul cuminolo abbiamo ottenuto la stessa sostanza. Mescolando le soluzioni alcooliche concentrate dei due corpi, si ebbe svolgimento di calore : dopo pochi minuti il liquido si rapprese in cristalli aghiformi che vennero cristallizzati dall' alcool fino a punto di fusione costante. La sostanza ha lo stesso aspetto dell' idrazone dell' aldeide benzoica e come questo ingiallisce all'aria; è però più solubile in etere.

La sostanza perfettamente pura fuse anche a 124-125°, e diede all'analisi il seguente risultato :

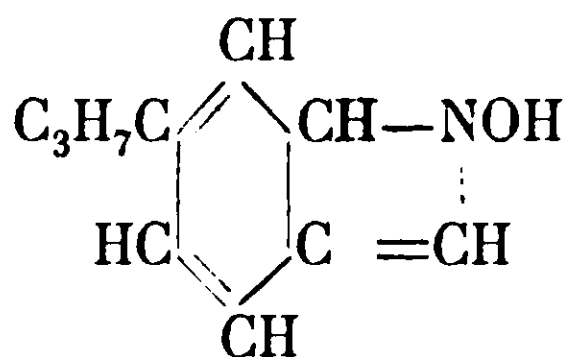
Gr. 0,1476 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto, misurati alla temperatura di 20° ed alla pressione di mm. 760.

Cioè in 100 parti :

	calcolato per $C_6H_4(C_3H_7)CH : N . NHC_6H_5$	trovato
Azoto	11,76	12,00

VI. β-*Cuminaldossima e fenilidrazina.*

L'isocuminaldossima costituita secondo la formola di struttura

```
              CH
   C3H7C //  \ CH—NOH
        |     |    :
      HC \\  /C  =CH
              CH
```

fu ottenuta, trattando la cuminaldossima normale, ben purificata, con acido cloridrico gassoso secco in soluzione eterea, e decomponendo il cloridrato con soluzione di carbonato sodico. La sostanza

purificata per cristallizzazione dall' etere fondeva a 112-113° (a 112° secondo Goldschmidt).

Anche questa isoossima reagisce con fenilidrazina fornendo l' idrazone normale del cuminolo. La reazione avviene con facilità per leggiero riscaldamento a b. m.; come sempre, si osserva dapprima liquefazione della massa, indi sviluppo di ammoniaca. Il prodotto ottenuto, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool acquoso, fondeva a 128-124°, e fornì all' analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1413 di sostanza fornirono gr. 0,4162 di anidride carbonica e gr. 0,0972 di acqua.

In 100 parti:

	calcolato per l'idrazone del cuminolo		trovato
C_{16} =	192	80,67	80,33
H_{18} =	18	7,57	7,64
N_2 =	28	11,76	—
	238	100,00	

Palermo, Istituto chimico della R. Università, Giugno 1892.

Studj sui composti ossimmidici.

(IV. *Comunicazione*)

Sopra un nuovo metodo per determinare la struttura del gruppo ossimmidico negli eteri delle ossime;

di G. MINUNNI e G. CORSELLI.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

È noto che le due serie di aldossime danno spesso nell' eterificazione eteri a struttura diversa, e che talvolta da un'unica ossima si formano contemporaneamente due eteri diversamente costituiti in seguito ad una trasposizione molecolare. Gli ossieteri conten-

gono il gruppo ossimmidico normale sostituito (= NOR), gli azoeteri il gruppo isoossimmidico $\left(\begin{matrix} \diagup NR \\ \mid \\ \diagdown O \end{matrix}\right)$; in questi ultimi il radicale alcoolico è perciò unito direttamente all'azoto.

In una precedente comunicazione, a proposito dell' azione della fenilidrazina sulle aldossime isomere, facemmo rilevare che prima di ammettere la presenza del gruppo (= NOH) nelle isoossime in base alla loro trasformazione in idrazoni, era necessario chiarire il comportamento della fenilidrazina con le sostanze contenenti notoriamente il gruppo isoossimmidico $\left(\begin{matrix} \diagup NH \\ \mid \\ \diagdown O \end{matrix}\right)$.

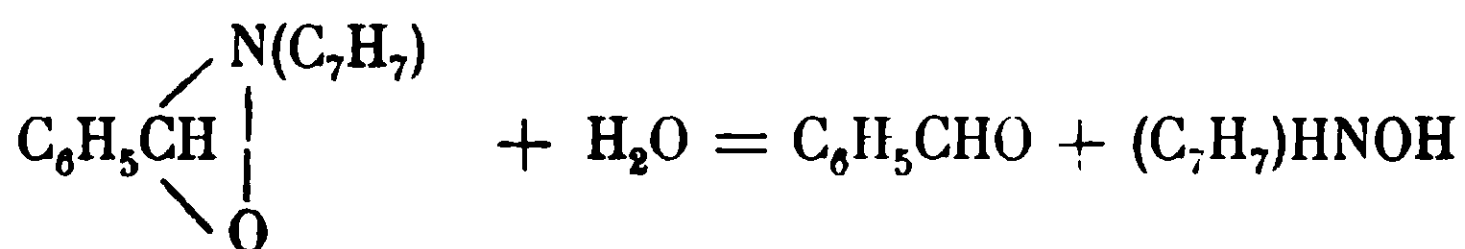
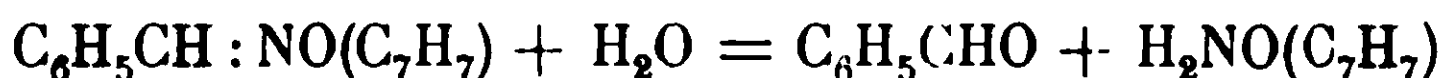
Per risolvere la questione studiammo l'azione della fenilidrazina sugli azoeteri delle ossime. I risultati ottenuti ci spinsero in seguito ad estendere le ricerche anche agli ossieteri. Le esperienze che ci permettiamo descrivere in questa memoria provano che sottoponendo gli eteri in questione all' azione della fenilidrazina, si può determinare in modo abbastanza semplice la loro struttura, si può cioè decidere se un dato etere appartenga alla classe degli ossieteri, oppure a quella degli azoeteri.

Prima di esporre i risultati da noi ottenuti, ci sembra opportuno passare brevemente in rassegna i diversi metodi che finora sono stati impiegati per determinare la struttura degli eteri delle ossime, ed esaminare per ogni singolo metodo i limiti della sua applicazione.

Il metodo impiegato da Beckmann per gli eteri delle aldossime consiste nello sdoppiamento con acido cloridrico acquoso [1]: gli ossieteri forniscono in questa reazione idrossilammine α-sostituite dalla formola H_2NOR, gli azoeteri danno invece idrossilammine β-sostituite dalla formola R . HNOH.

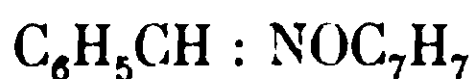
Esempio :

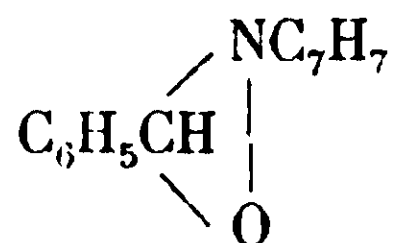
$$C_6H_5CH:NO(C_7H_7) + H_2O = C_6H_5CHO + H_2NO(C_7H_7)$$

$$C_6H_5CH\begin{matrix} \diagup N(C_7H_7) \\ \mid \\ \diagdown O \end{matrix} + H_2O = C_6H_5CHO + (C_7H_7)HNOH$$

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXII, 429, 514.

Questo metodo non dà però risultati soddisfacenti in quei oasi nei quali gli eteri offrono una grande resistenza all'azione dell'acido cloridrico; lo sdoppiamento avviene allora ad una temperatura alla quale le idrossilammine sostituite vengono ulteriormente decomposte dall'acido cloridrico, fornendo prodotti da cui non si può dedurre la struttura del gruppo ossimmidico. Infatti Auwers e Dittrich (1) non riuscirono a chiarire con questo metodo la struttura dei diversi eteri benzilici delle benzilmonossime, nè quella degli eteri metilici delle benzilmonossime e delle benzildiossime.

Anche il comportamento degli eteri con acido jodidrico (2) può chiarire in certi casi la loro natura; così trattando con questo reagente l'ossietere

$$C_6H_5CH : NOC_7H_7$$

il benzile si sdoppia sotto forma di joduro di benzile, trattando invece nello stesso modo l'azoetere

$$C_6H_5CH\begin{array}{l}\diagup NC_7H_7 \\ \quad | \\ \diagdown O\end{array}$$

si ottiene benzilammina. Con questo metodo si può determinare anche la struttura degli eteri benzilici delle chetossime, come han provato le esperienze di Auwers e Dittrich (3); applicato agli eteri metilici non dà però risultati soddisfacenti (4).

Il terzo ed ultimo dei metodi finora conosciuti è quello sintetico; consiste nel tentare di preparare l'etere in esame partendo da una idrossilammina sostituita, la cui costituzione è nota. Le idrossilammine α-sostituite danno coi composti carbonilici ossieteri, quelle β-sostituite forniscono invece azoeteri. Però in numerosi casi, e specialmente nello studio degli eteri dei chetoni, non si potè raggiungere lo scopo nemmeno applicando il metodo sintetico, perchè le idrossilammine β-sostituite non reagiscono ordinariamente

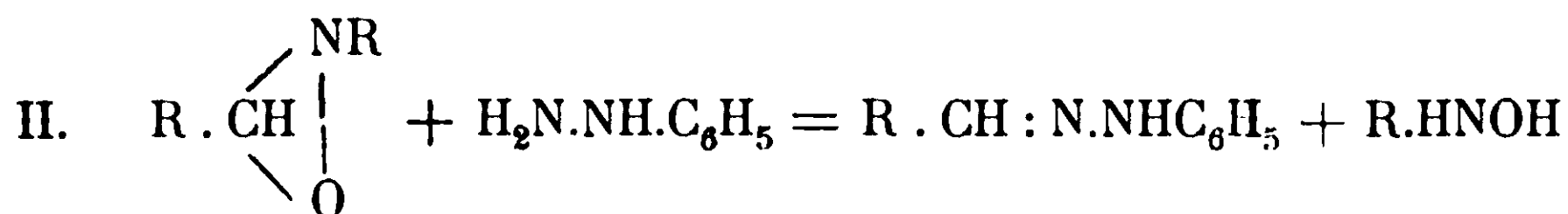
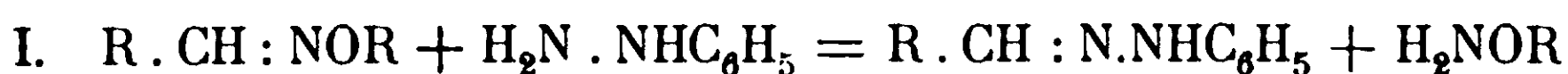
(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXII, 1996.
(2) Ber. " " " " t. XXII, 1531.
(3) Ber. " " " " t. XXII, 1996.
(4) Ber. " " " " t. XXIII, 3589.

coi chetoni. Non bisogna poi dimenticare che, seguendo i metodi basati sull' impiego degli acidi, avviene spesso la trasformazione dell'etere di un' ossima in quello di un'altra, in luogo del desiderato sdoppiamento.

Il nostro metodo è di un'applicazione più generale; esso si basa sul comportamento degli eteri con la fenilidrazina.

Trattando con questo reagente a temperatura più o meno elevata un ossietere, si forma un idrazone ed una idrossilammina α-sostituita; trattando un azoetere nelle stesse condizioni si forma invece un idrazone ed una idrossilammina β-sostituita. Le reazioni si possono esprimere mediante le equazioni generali seguenti:

$$\text{I.} \quad R.CH:NOR + H_2N.NHC_6H_5 = R.CH:N.NHC_6H_5 + H_2NOR$$

$$\text{II.} \quad R.CH\begin{matrix} \diagup NR \\ | \\ \diagdown O \end{matrix} + H_2N.NH.C_6H_5 = R.CH:N.NHC_6H_5 + R.HNOH$$

Questo metodo dà buoni risultati tanto nello studio degli eteri benzilici quanto nello studio degli eteri metilici delle aldossime aromatiche; ulteriori ricerche decideranno se sia anche applicabile agli eteri delle chetossime. Esso ha il vantaggio di non basarsi sull'impiego di sostanze capaci in sommo grado di provocare trasposizioni molecolari, e noi ci proponiamo di applicarlo anche agli eteri degli acidi idrossamici, i quali presentano interessanti casi di isomeria, che si tentò invano di chiarire mediante gli sdoppiamenti idrolitici.

Il comportamento degli azoeteri con la fenilidrazina ha importanza anche sotto un altro punto di vista; prova cioè che per mezzo della fenilidrazina non si può decidere se una sostanza contenga il gruppo $(=NOH)$ oppure quello $\left(\begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}\right)$, perchè, come abbiamo visto, questa base agisce con eguale facilità ed in modo analogo tanto sui corpi che contengono il gruppo ossimmidico normale, quanto su quelli in cui si trova il gruppo isoossimmidico.

I. *Etere benzilico dell'α-benzaldossima e fenilidrazina.*

Seguendo esattamente le indicazioni di Beckmann [1] non potemmo ottenere l'etere benzilico perfettamente puro. Si trattò, secondo Beckmann a temperatura ordinaria il sale sodico dell'α-benzaldossima con la quantità *calcolata* di cloruro di benzile, e si lasciò il miscuglio in riposo per molti giorni. L'etere fu poi precipitato con acqua ed estratto con etere solforico.

Si mescolarono quantità equimolecolari di etere benzilico così preparato e di fenilidrazina; dopo alcuni minuti avvenne una reazione, ed il liquido si trastormò in una densa poltiglia di cristalli, che furono separati dalla parte oleosa mediante il lavaggio con etere.

La sostanza cristallina fu purificata ricristallizzandola dall'alcool bollente; si separarono delle laminette bianchissime fusibili con decomposizione a 233-234^0. La sostanza aveva tutte le proprietà del cloridrato di fenılidrazina; con aldeide benzoica diede l'idrazone caratteristico fusibile a 156^0. La formazione del cloridrato di fenilidrazina prova che, operando come abbiamo indicato, non avviene neppure dopo molti giorni trasformazione completa del sale sodico dell'ossima in etere benzilico; per l'azione della fenilidrazina sul cloruro di benzile rimasto inalterato, si formano cloridrato di fenilidrazina ed α-benzilfenilidrazina, come verrà provato da uno di noi in un'altra nota.

L'etere di lavaggio del prodotto primitivo fu distillato a b. m.; il residuo era costituito da una sostanza cristallina aghiforme, mista ad un po' di materia resinosa che fu eliminata spargendo su lastra porosa i cristalli; questi furono purificati per cristallizzazione dall'alcool acquoso bollente; il loro punto di fusione costante era 156-157.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1526 di sostanza fornirono gr. 0,4434 di anidride carbonica e gr. 0,0902 di acqua.

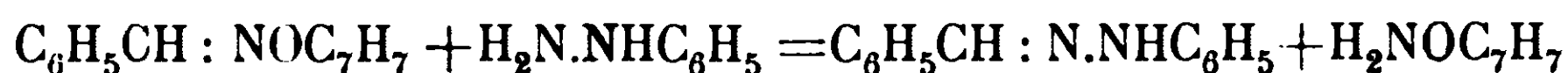
II. gr. 0,3005 di sostanza fornirono cc. 37,5 di azoto, misurati alla temperatura di 13^0,8 ed alla pressione di mm. 762.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXII, 429.

In 100 parti:

		calcolato per $C_6H_5CH : N . NH . C_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{13} =	156	79,59	79,23	—
H_{12} =	12	6,12	6,56	—
N_2 =	28	14,29	—	14,73
	196	100,00		

La formazione dell'idrazone prova che la reazione era avvenuta nel senso espresso dall'equazione:

$$C_6H_5CH : NOC_7H_7 + H_2N.NHC_6H_5 = C_6H_5CH : N.NHC_6H_5 + H_2NOC_7H_7$$

Era però necessario rifare l'esperienza impiegando etere benzilico perfettamente puro per potere constatare con sicurezza anche la presenza dell' α-benzilidrossilammina.

Per ottenere l' etere benzilico esente di cloruro di benzile si impiegò un grande eccesso di sale sodico dell'ossima invece della quantità calcolata, e si abbandonò a sè il miscuglio di sale e cloruro di benzile per molti giorni. Il prodotto di questa seconda preparazione conteneva appena tracce di cloro; trattato con la quantità calcolata di fenilidrazina a temperatura ordinaria, non fornì alcun precipitato nemmeno dopo un lungo riposo. Il miscuglio fu riscaldato questa volta a bagno di acqua salata per circa sei ore senza osservare sviluppo di ammoniaca. Per raffreddamento la massa si solidificò in parte ; per separare i cristalli dalla parte oleosa si dovettero aspirare alla pompa perchè nell' etere si sciogliévano facilmente. Il filtrato fu riscaldato nuovamente a bagno salato, ed i cristalli furono separati di nuovo per filtrazione; si continuò in tal modo fino a tanto che dall'olio non si separò più sostanza cristallina per raffreddamento.

Le diverse porzioni di cristalli, seccate su lastra porosa, avevano lo stesso punto di fusione 151-152^0; furono perciò riunite e cristallizzate dall'alcool bollente. Si ebbero degli aghi incolori fusibili a 156-157^0, punto di fusione dell'idrazone dell'aldeide benzoica.

L'analisi confermò l'identità :

I. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,6498 di anidride carbonica e gr. 0,1297 di acqua.

II. gr. 0,2956 di sostanza diedero cc. 37 di azoto, misurati alla temperatura di 13°,5 ed alla pressione di mm. 758.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato	
	$C_6H_5CH:N.NH.C_6H_5$		I.	II.
C_{13} =	156	79,59	79,31	—
H_{12} =	12	6,12	6,44	—
N_2 =	28	14,29	—	14,73
	196	100,00		

Il prodotto oleoso ottenuto in questa seconda esperienza venne distillato a vapor d'acqua; passò un olio colorato leggermente in giallo che fu estratto con etere. La soluzione eterea fu seccata con cloruro di calcio, e dopo averla concentrata alquanto a bagno maria, vi si fece gorgogliare dell'acido cloridrico secco. Si ebbe un cloridrato costituito da laminette di splendore argenteo che, riscaldate in tubicino sublimavano verso 230° senza fondere; nello stesso modo si comporta il cloridrato dell' α-benzilidrossilammina ottenuto per la prima volta da Janny (1) e studiato poi da Behrend e Leuchs (2). La sostanza da noi ottenuta si scioglieva facilmente nell'acqua e nell'alcool e diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,1325 di sostanza fornirono gr. 0,2548 di auidride carbonica e gr. 0,0775 di acqua.

II. gr. 0,2084 di sostanza fornirono cc. 15,2 di azoto, misurati alla pressione di mm. 757 ed alla temperatura di 12°.

III. gr. 0,1426 di sostanza fornirono gr. 0,1275 di cloruro d'argento corrispondente a gr. 0,031541 di cloro.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato		
	$H_2NOC_7H_7.HCl$		I.	II.	III.
C_7 =	84	52,67	52,44	—	—
H_{10} =	10	6,27	6,49	—	—
N =	14	8,78	—	8,62	—
Cl =	35,5	22,25	—	—	22,12
O =	16	10,03	—	—	—
	159,5	100,00			

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XVI, 175.

(2) Annalen der Chemie, t. 257, pag. 203.

Aggiungendo cianato potassico alla soluzione acquosa calda del cloridrato di α-benzilidrossilammina da noi ottenuto, e lasciando raffreddare lentamente, si ebbe la rispettiva urea già descritta da Behrend e Lenchs (1).

Si separò in aghi fusibili a 137°.

L'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1634 di sostanza fornirono gr. 0,3448 di anidride carbonica e gr. 0,0946 di acqua.

II. gr. 0,2113 di sostanza diedero cc. 30,8 di azoto, misurati alla pressione di mm. 758 ed alla temperatura di 14°.

In 100 parti:

	calcolato per $CON_2H_3O . C_7H_7$		trovato I.	trovato II.
C_8 =	96	57,83	57,54	—
H_{10} =	10	6,03	6,42	—
N_2 =	28	16,87	—	17,1
O_2 =	32	19,27	—	—
	166	100,00		

II. *Etere metilico dell'α-benzaldossima e fenilidrazina.*

Questo etere fu preparato seguendo le indicazioni di Petraczek (2); per evitare perdita di joduro di metile abbiamo trovato conveniente lasciare in riposo per alcune ore il miscuglio, e completare poi la reazione a b. m. Per avere l'etere affatto esente di ossima abbiamo lavato il prodotto grezzo ripetutamente con una soluzione diluita di idrato sodico. Il punto di ebollizione dell'etere fu trovatoto 190-192° (non corretto).

Riscaldando il miscuglio di quantità equimolecolari di etere metilico e di fenilidrazina a bagno di acqua salata, non avviene reazione alcuna; perchè lo sdoppiamento si effettui, è necessaria una temperatura di 160-165°.

Il palloncino contenente la miscela delle due sostanze, munito di un tubo ascendente, fu messo in comunicazione con un appa-

(1) Annalen d. Chem. **237**, pag. 207.

(2) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. XV, 2783.

recchio a bolle contenente acido cloridrico concentrato, indi riscaldato in un bagno d' olio a 160-165°. La reazione avvenne con sviluppo di gas, che fu completamente assorbito dall' acido cloridrico, impiegando 15 gr. di etere metilico si prolungò il riscaldamento per circa quattro ore. La massa oleosa si rapprese per raffreddamento in cristalli aghiformi che furono lavati con poco etere e ricristallizzati dall' alcool bollente fino a punto di fusione costante. Si ebbero aghi fusibili a 156-157°, che all'analisi diedero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2312 di sostanza fornirono gr. 0,6733 di anidride carbonica e gr. 0,1317 di acqua.

II. gr. 0,3398 di sostanza diedero cc. 41,5 di azoto, misurati alla temperatura di 14°,5 ed alla pressione di mm. 760.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato	
	$C_6H_5CH : N . NH . C_6H_5$		I.	II.
C_{13} =	156	79,59	79,43	—
H_{12} =	12	6,12	6,32	—
N_2 =	28	14,29	—	14,33
	196	100,00		

Nell'etere di lavaggio si riscontrarono piccole quantità di fenilidrazina e di etere metilico dell'α-benzaldossima.

L'acido cloridrico, da cui erano stati assorbiti i prodotti gassosi della reazione, fu svaporato a secchezza; il residuo, costituito da una sostanza bianca, fu sciolto in pochissimo alcool; per aggiunta di etere alla soluzione alcoolica precipitarono cristalli bianchissimi fusibili a 146-147°. Queste proprietà sono appunto quelle del cloridrato dell'α-metilidrossilammiua, descritto per la prima volta da Petraczek, il quale trovò il punto di fusione 148°.

L' identità fu confermata dall' analisi che diede i risultati seguenti:

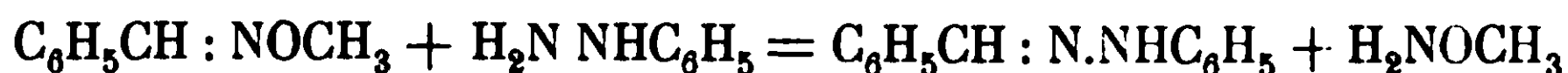
I. gr. 0,3124 di sostanza diedero gr. 0,1654 di anidride carbonica e gr. 0,2038 di acqua.

II. gr. 0,1312 di sostanza fornirono gr. 0,2291 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0,0566 di cloro.

In 100 parti:

		calcolato per $H_2NOCH_3 . HCl$		trovato I.	II.
C	=	12	14,37	14,44	—
H_6	=	6	7,18	7,24	—
Cl	=	35,5	42,52	—	43,1
O	=	16	19,16	—	—
N	=	14	16,77	—	—
		83,5	100,00		

Questi risultati provano che lo sdoppiamento dell' etere metilico dell'α-benzaldossima è analogo a quello dell'etere benzilico; questo sdoppiamento avviene secondo l'equazione:

$$C_6H_5CH : NOCH_3 + H_2N\ NHC_6H_5 = C_6H_5CH : N.NHC_6H_5 + H_2NOCH_3$$

III. *Etere metilico dell' α-anisaldossima e fenilidrazina.*

Per preparare l'etere metilico dell'α-anisaldossima abbiamo trattato questa, in soluzione di alcool metilico, con metilato sodico e joduro di metile a temperatura ordinaria. Dopo alcuni giorni si precipitò con acqua, indi si cristallizzò dalla ligroina l'etere metilico ottenuto. Il prodotto puro fondeva a 43° conformemente a quanto osservò Goldschmidt [1].

Anche questo etere non reagisce con la fenilidrazina alla temperatura del bagno di acqua salata. Si dovette perciò riscaldare il miscuglio delle due sostanze, in quantità equimolecolari, a bagno d' olio facendo uso del solito palloncino munito di canna ascendente e messo in comunicazione con un apparecchio a bolle contenente acido cloridrico puro.

La reazione avvenne questa volta ad una temperatura più bassa, cioè a 150°; verso la fine si riscaldò fino a 160°. Si interruppe il riscaldamento appena cessò lo sviluppo di gas; impiegando 6 gr. di etere si dovette riscaldare per circa due ore.

Per raffreddamento il residuo oleoso, rimasto nel palloncino, si solidificò completamente; la massa cristallina fu sparsa su lastra

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges., t. XXIII, 2163.

porosa per liberarla da un po' di materia resinosa, indi ricristallizzata dal l'alcool bollente. Per raffreddamento si separarono delle laminette bianche fusibili a 121°; l' analisi diede numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola dell'idrazone dell'aldeide anisica.

I. gr. 0,1634 di sostanza fornirono gr. 0,4446 di anidride carbonica e gr. 0,0947 di acqua.

II. gr. 0,2536 di sostanza diedero cc. 26 di azoto, misurati alla temperatura di 19° ed alla pressione di mm. 764.

In 100 parti:

	calcolato per	$C_6H_4(OCH_3)CH:N.NHC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{14} =	168	74,33	74,2	—
H_{14} =	14	6,20	6,44	—
N_2 =	28	12,39	—	11,9
O =	16	7,08	—	—
	226	100,00		

L'acido cloridrico, in cui erano rimasti assorbiti i prodotti gassosi della reazione, fu svaporato a secchezza. Il residuo cristallino bianco fu sciolto in poco alcool, ed alla soluzione si aggiunse etere. Precipitò il cloridrato dell' α-metilidrossilammina in cristalli bianchissimi fusibili a 146-147°; all' analisi si ebbero i seguenti risultati:

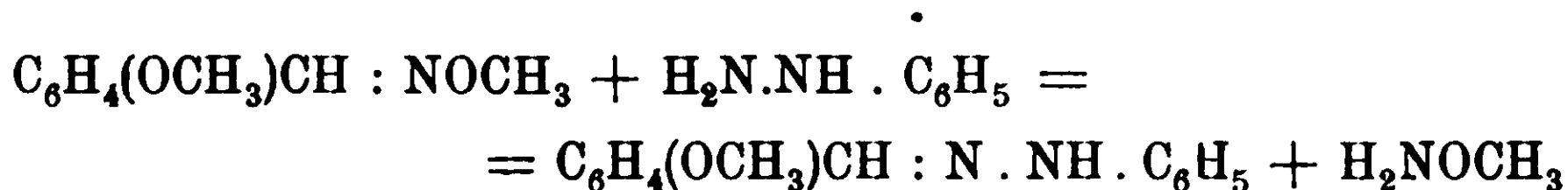
I. gr. 0,2812 di sostanza diedero gr. 0,1466 di anidride carbonica e gr. 0,186 di acqua.

II. gr. 0,2234 di sostanza diedero gr. 0,386 di cloruro di argento corrispondenti a gr. 0,09549 di cloro.

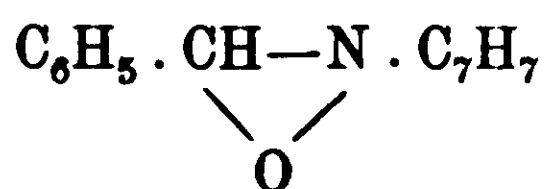
In 100 parti:

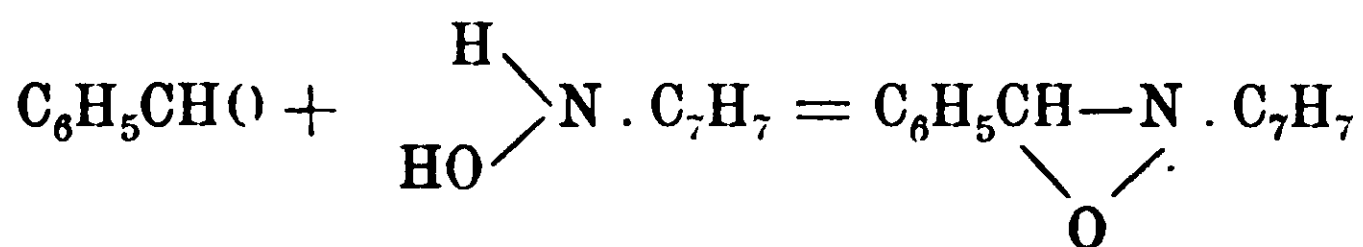
	calcolato per	$H_2NOCH_3 . HCl$	trovato I.	trovato II.
C =	12	14,37	14,21	—
H_6 =	6	7,18	7,34	—
Cl =	35,5	42,52	—	42,74
O =	16	19,16	—	—
N =	14	16,77	—	—
	83,5	100,00		

Lo sdoppiamento dell'etere metilico dell'α-anisaldossima avviene perciò secondo l'equazione seguente :

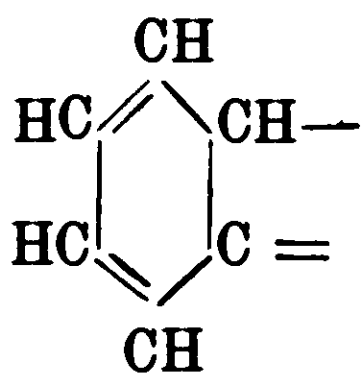
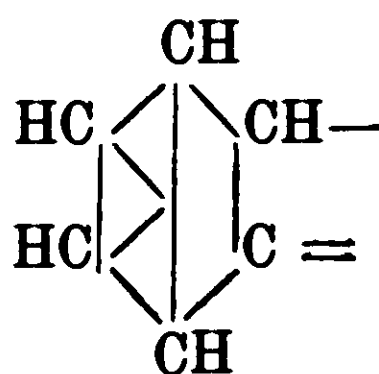
$$C_6H_4(OCH_3)CH : NOCH_3 + H_2N.NH . C_6H_5 =$$
$$= C_6H_4(OCH_3)CH : N . NH . C_6H_5 + H_2NOCH_3$$

IV. *Etere benzilico dalla β-benzaldossima e fenilidrazina.*

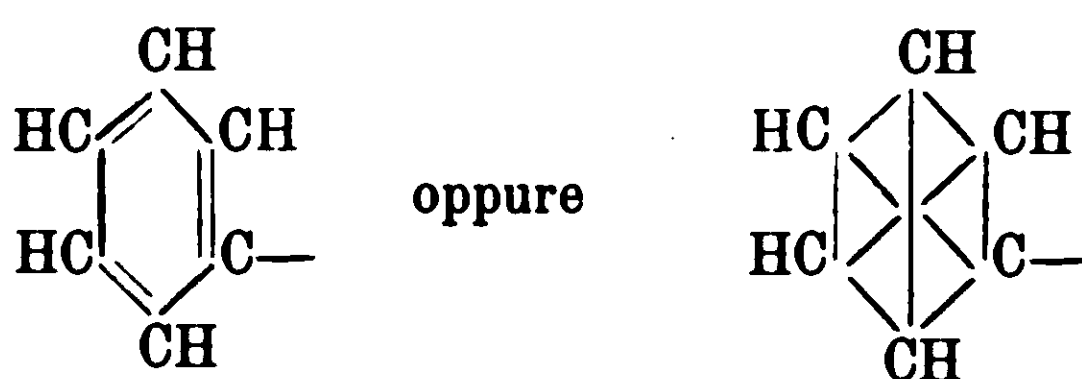
Allo scopo d'indagare il comportamento di una sostanza contenente il gruppo $\left\langle {NR \atop O} \right|$ con la fenilidrazina, si studiò il cosidetto l'etere benzilico della β-benzaldossima costituito secondo la formola

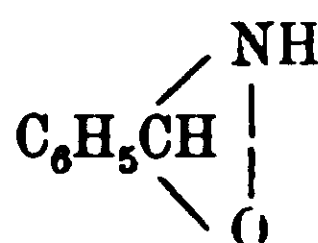
$$C_6H_5 . \underset{\diagdown O \diagup}{CH—N} . C_7H_7$$

Questa formola fu dedotta dal comportamento dell' etere cogli acidi cloridrico e jodidrico, e dalla sua sintesi dall'aldeide benzoica per l'azione della β-benzilidrossilammina secondo l'equazione

$$C_6H_5CHO + {H \atop HO} \rangle N . C_7H_7 = C_6H_5\underset{\diagdown O \diagup}{CH—N} . C_7H_7$$

La formazione diretta dell' etere dall' aldeide benzoica c' induce ad ammettere in esso il nucleo benzolico normale, dappoichè nella serie delle aldossime gli isoderivati, in cui ammettiamo il nucleo laterale, non si formano mai direttamente dalle aldeidi, bensì dalle ossime normali per l'azione dell'acido cloridrico.

Nell' eterificazione delle β-ossime avverrebbe per conseguenza non solamente una trasposizione nel gruppo ossimmidico, ma anche la trasformazione del nucleo benzolico asimmetrico

CH / HC⫽ \CH— / HC| |C = / CH   oppure   CH / HC /|\ CH— / HC| |C = / CH

che noi ammettiamo nelle isoossime, in quello normale

```
       CH                          CH
  HC//  \CH                  HC /|\ CH
   |     ||      oppure        |\ | /|
  HC\   //C—                 HC|/ | \|C—
     \ /                        \ | /
     CH                          CH
```

L' etere benzilico che si forma dalla β-benzaldossima non deve essere perciò considerato come un derivato di questa sostanza, bensì come l'etere di una benzaldossima ipotetica costituita seconda la formola

$$C_6H_5CH\begin{matrix}\diagup NH \\ | \\ \diagdown O\end{matrix}$$

Sfortunatamente non si è ancora riusciuti a rigenerare le ossime dagli azoeteri.

Abbiamo preparato l'etere dalla β-benzaldossima secondo le indicazioni di Beckmann [1], trattando cioè l' ossima con alcoolato sodico e cloruro di benzile; il prodotto grezzo fu purificato ricristallizzandolo dall' etere; si ottennero aghi bianchissimi fusibili a 82-83° (81-82° secondo Beckmann). La purezza della sostanza fu confermata dall'analisi che diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2056 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto, misurati alla temperatura di 11° ed alla pressione di mm. 764.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5CH-N.C_7H_7$ (con O a ponte)	trovato
Azoto	6,65	7,00

Il miscuglio di quantità equimolecolari di etere benzilico e di fenilidrazina fu riscaldato a b. m.. Verso 80° la massa si liquefece, ma dopo pochi minuti di riscaldamento si rapprese in cristalli, che

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges., t. XXII, 429.

furono gettati sopra un filtro e lavati con poco etere. La parte rimasta indisciolta fu cristallizzata dall'alcool bollente fino a punto di fusione costante. Si ebbero degli aghi fusibili a 156° che all'analisi diedero i risultati seguenti:

I. gr. 0,2314 di sostanza fornirono gr. 0,6756 di anidride carbonica e gr. 0,132 di acqua.

II. gr. 0,2628 di sostanza fornirono cc. 32 di azoto, misurati alla temperatura di 19° ed alla pressione di mm. 764.

In 100 parti:

	calcolato per		trovato	
	$C_6H_5 . CH : N . NH . C_6H_5$		I.	II.
C_{13} =	156	79,59	79,62	—
H_{12} =	12	6,12	6,33	—
N_2 =	28	14,29	—	14,1
	196	100,00		

L'etere di lavaggio fu fatto evaporare a temperatura ordinaria; si ebbe un residuo cristallino che fu nuovamente lavato sul filtro con poco etere; rimase indisciolta una piccola quantità di idrazone dell'aldeide benzoica fusibile a 156°.

Nella soluzione eterea seccata con cloruro di calcio si fece gorgogliare acido cloridrico gassoso secco e si ebbe un precipitato che seccato su lastra porosa fondeva verso 85°. Per purificarlo fu sciolto in pochissimo alcool assoluto e precipitato dalla soluzione con etere; si ebbero laminette splendenti che riscaldati lentamente fondevano a 102° e dopo la solidificazione a 108-109°. Questo comportamento è una proprietà caratteristica del cloridrato della β-benzilidrossilammina, come hanno già osservato Behrend e Leuchs [1].

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

I. gr. 0,1256 di sostanza fornirono gr. 0,243 di anidride carbonica e gr. 0,072 di acqua.

II. gr. 0,2106 di sostanza fornirono cc. 16,2 di azoto, misurati alla pressione di mm. 756 ed alla temperatura di 15°.

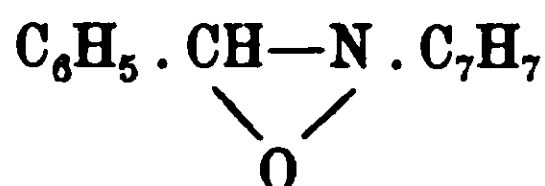
III. gr. 0,2264 di sostanza fornirono gr. 0,2053 di cloruro di argento corrispondenti a gr. 0,5078 di cloro.

[1] Annalen d. Chemie, t. 257, 215.

In 100 parti:

	calcolato per $(C_7H_7)HN . OH . HCl$		trovato I.	II.	III.
C_7 =	84	52,67	52,76	—	—
H_{10} =	10	6,27	6,37	—	—
N =	14	8,78	—	8,96	—
Cl =	35,5	22,25	—	—	22,42
O =	16	10,03	—	—	—
	159,5	100,00			

Per escludere ogni dubbio sull'identità della sostanza analizzata col cloridrato della β-benzilidrossilammina, l' abbiamo trattata, secondo le indicazioni di Beckmann, con l' aldeide benzoica ed abbiamo ottenuto l'etere benzilico

$$C_6H_5 . CH—N . C_7H_7 \text{ (CH e N legati ad O)}$$

con tutte le sue proprietà caratteristiche. L' etere fondeva a 82^0 e diede all'analisi i seguenti risultati:

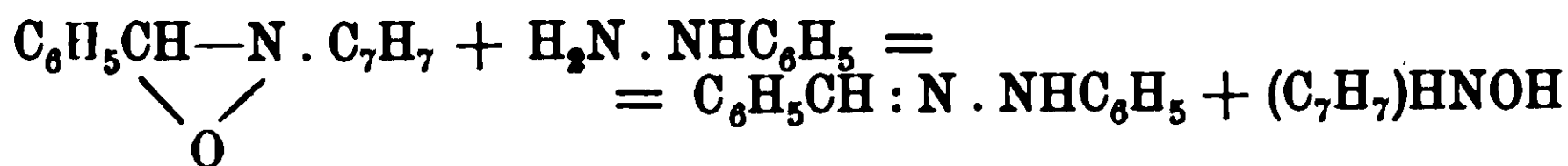
I. gr. 0,1563 di sostanza fornirono gr. 0,4552 di anidride carbonica e gr. 0,0906 di acqua.

II. gr. 0,2112 di sostanza fornirono cc. 12,3 di azoto, misurati alla pressione di mm. 763 ed alla temperatura di 12^0.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5CH—N . C_7H_7$ (>O)		trovato I.	II.
C_{14} =	168	79,62	79,42	—
H_{13} =	13	6,16	6,44	—
N =	14	6,64	—	6,94
O =	16	7,58	—	—
	211	100,00		

I fatti comunicati provano che lo sdoppiamento dell' etere benzilico dalla β-benzaldossima avviene secondo l'equazione:

$$C_6H_5CH\underset{\diagdown O \diagup}{-}N.C_7H_7 + H_2N.NHC_6H_5 = \\ = C_6H_5CH:N.NHC_6H_5 + (C_7H_7)HNOH$$

La sostituzione del gruppo $\left(\begin{smallmatrix} \diagup NR \\ \diagdown O \end{smallmatrix}\right)$ col residuo idrazinico ($= N.NH.C_6H_5$) avviene più facilmente di quella del gruppo ($= NOR$).

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, giugno 1892.

Studj sui composti ossimmidici.

(V. *Comunicazione*)

SULL'AZIONE DELLA FENILIDRAZINA SUI DERIVATI BENZOILICI DI TALUNE α-ALDOSSIME;

di G. MINUNNI e G. CORSELLI.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

Nella memoria precedente " Sopra un nuovo metodo per determinare ecc. " abbiamo dimostrato che i gruppi ossimmidico ed isoossimmidico in cui l'idrogeno è stato rimpiazzato da un radicale alcoolico, possono essere sostituiti dal residuo ($= N.NH.C_6H_5$) della fenilidrazina per l' azione di questa base sugli eteri delle ossime. Abbiamo visto che in questa reazione si formano idrazoni ed idrossilammine sostituite. Per diverse ragioni ci interessava stabilire in qual modo si sarebbe comportata con la fenilidrazina una sostanza in cui al posto dell'idrogeno del gruppo ossimmidico normale si trova un radicale acido.

Per risolvere tale questione studiammo l' azione della fenilidrazina sui derivati benzoilici delle α-aldossime. In questa reazione era possibile che si formasse un derivato benzoilico dell' idrossilammina isomero dell'acido benzidrossamico. Fu provato da uno di

noi (1) in modo abbastanza evidente che questo acido contiene intatto il radicale benzoilico, il quale molto probabilmente è unito all'azoto come è espresso dalla seguente formola di struttura:

$$C_6H_5 . CO . NH . OH$$

Secondo la nomenclatura in uso per le idrossilammine alchilate l'acido benzidrossamico rappresenta quindi la β-benzoilidrossilammina. Sdoppiando il derivato benzoilico dell' α-benzaldossima con fenilidrazina poteva formarsi l' α-benzoilidrossilammina

$$H_2N . OCOC_6H_5$$

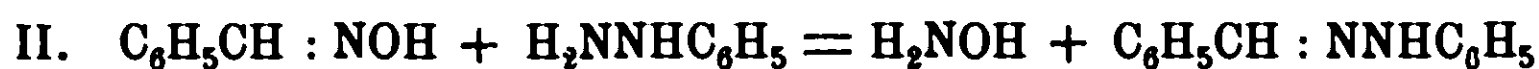
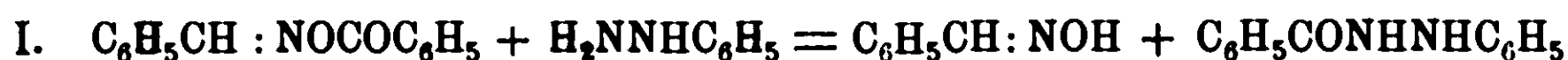
ancora sconosciuta, nello stesso modo come dagli ossieteri delle ossime si ottengono idrossilammine α-alchilate.

Lo sdoppiamento dei derivati benzoilici delle ossime avviene in realtà nel senso da noi previsto; esso è completamente analogo a quello degli ossieteri delle ossime, però l'α-benzoilidrossilammina, a differenza delle alchilidrossilammine, reagisce in una seconda fase con la fenilidrazina e fornisce come la β-benzoilidrossilammina (acido benzidrossamico) benzoilfenilidrazina ed idrossilammina (2).

(1) Gazz. chim. ital., t. XX, 657.

(2) È anche possibile, ma secondo noi poco probabile, che la fenilidrazina sdoppi nella prima fase il radicale benzoilico, rigenerando l' ossima che nella seconda fase fornisce, per l' azione della fenilidrazina, l' idrazone e l' idrossilammina. In qnesto caso la reazione dovrebbe essere espressa dalle equazioni seguenti:

$$\text{I.} \quad C_6H_5CH : NOCOC_6H_5 + H_2NNHC_6H_5 = C_6H_5CH : NOH + C_6H_5CONHNHC_6H_5$$

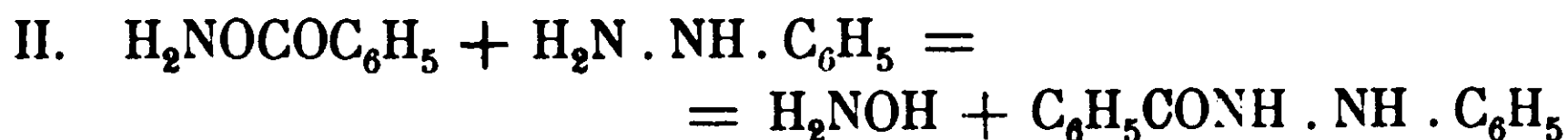
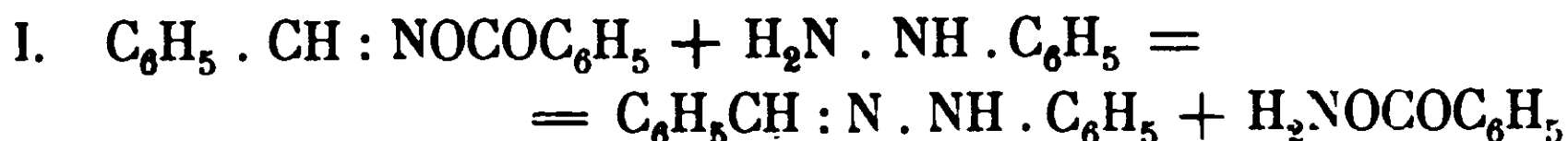
$$\text{II.} \quad C_6H_5CH : NOH + H_2NNHC_6H_5 = H_2NOH + C_6H_5CH : NNHC_6H_5$$

Del resto la conoscenza del prodotto intermedio non ha per noi importanza, perchè, qualunque sia la natura di questo prodotto, sarà sempre possibile constatare, per mezzo della fenilidrazina, la presenza del gruppo

$$= NOCOC_6H_5$$

E questo è appunto lo scopo principale per cui abbiamo intrapreso le ricerche descritte in questa memoria.

Le seguenti equazioni esprimono le due fasi della reazione :

$$\text{I.}\quad C_6H_5 . CH : NOCOC_6H_5 + H_2N . NH . C_6H_5 =$$
$$= C_6H_5CH : N . NH . C_6H_5 + H_2NOCOC_6H_5$$

$$\text{II.}\quad H_2NOCOC_6H_5 + H_2N . NH . C_6H_5 =$$
$$= H_2NOH + C_6H_5CONH . NH . C_6H_5$$

Si ottiene perciò l' idrazone dell' aldeide benzoica e la benzoil-fenilidrazina. Siccome poi si opera a caldo invece dell' idrossilammina si hanno naturalmente i suoi prodotti di decomposizione. Noi abbiamo osservato che i derivati benzoilici dell'α-anisaldossima e dell' α-m-nitrobenzaldossima si comportano come la benzoil-α-benzaldossima. La reazione è quindi generale; essa è di una grande importanza per lo studio delle sostanze appartenenti al gruppo dell' acido benzidrossamico. Lossen ammette che molte di queste sostanze contengano il gruppo

$$= NOCOC_6H_5$$

Se ciò è vero esse dovranno comportarsi con la fenilidrazina come i derivati benzoilici delle ossime. Le esperienze sull' azione della fenidrazina sull' acido dibenzidrossamico e sui suoi eteri isomeri sono state già iniziate da uno di noi insieme al Sig. Ortoleva.

I. *Derivato benzoilico dell'α-benzaldossima e fenilidrazina.*

Per preparare il derivato benzoilico sciogliemmo separatamente l'ossima ed il cloruro di benzoile, in quantità equimolecolari, nell' etere assoluto, indi versammo la soluzione del cloruro in quella dell' ossima, agitammo il liquido e lo abbandonammo a sè in un palloncino chiuso. Dopo alcuni minuti incominciò a separarsi una sostanza bianca in aghi e prismi, la cui quantità aumentò rapidamente tanto che il liquido si trasformò in una densa poltiglia di cristalli.

Appena incominciò la cristallizzazione non si svolse acido cloridrico; lo sviluppo del gas si manifestò dopo circa una mezz'ora ed in certi casi dopo un'ora.

Ciò è dovuto al fatto che nella prima fase della reazione l'acido

cloridrico che si forma, si combina con una parte dell' α-ossima trasformandola in cloridrato della β-ossima che precipita; su questo cloridrato agisce in seguito il cloruro di benzoile rimasto inalterato, trasformandolo alla sua volta in derivato benzoilico dell' α-ossima; in questa seconda fase l'acido cloridrico si svolge allo stato libero. Dopo alcune ore si filtrò e si lavò il precipitato sul filtro con etere assoluto; l'etere di lavaggio fu aggiunto al filtrato primitivo ed abbandonato all' evaporazione spontanea. Il precipitato fu ricristallizzato dall' alcool bollente; si separò in bellissimi aghi splendenti, fusibili a 101-102°; questo punto di fusione rimase costante anche dopo ripetute cristallizzazioni. La sostanza ha la composizione del derivato benzoilico della benzaldossima come lo provano i seguenti risultati dell'analisi elementare:

I. gr. 0,3264 di sostanza diedero gr. 0,8912 di anidride carbonica e gr. 0.148 di acqua.

II. gr. 0,3328 di sostanza fornirono cc. 17,2 di azoto, misurati alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di mm. 757.

In 100 parti:

	calcolato per	$C_6H_5CH : NOCOC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{14} =	168	74,67	74,4	—
H_{11} =	11	4,89	5,0	—
N =	14	6,22	—	5,98
O_2 =	32	14,22	—	—
	225	100,00		

L'etere di lavaggio abbandonato, come si disse, all'evaporazione, lasciò un residuo costituito da laminette che fondevano grezze a 108-110°; furono ricristallizzate dall'alcool dal quale si separarono degli aghi aventi l' aspetto del derivato benzoilico dell' α-ossima; fondevano in fatti a 100-101°. La sostanza grezza fusibile a 108-110° era un miscuglio di acido benzoico e di derivato benzoilico.

Quantità equimolecolari di benzoil-α-benzaldossima e di fenilidrazina furono riscaldati a bagno maria. La reazione avvenne ad una temperatura inferiore ai 100 gradi; il miscuglio dapprima si liquefece, ma dopo alcuni minuti si rapprese in una massa cristallina che risultò costituita da un miscuglio di benzoilfenilidrazina

e di idrazone dell' aldeide benzoica. Nella reazione si svolse ammoniaca.

La massa cristallina grezza fu trattata a temperatura ordinaria con benzolo, in cui l' idrazone è molto solubile, mentre la benzoilfenilidrazina non vi si scioglie che in tracce. Distillato il benzolo a b. m. si ebbe un residuo oleoso che lentamente si rapprese in una massa cristallina. Questa fu sparsa su lastra porosa e poi sciolta in alcool bollente. Per raffreddamento si separono degli aghi incolori fusibili a 156°.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :

I. gr. 0,2536 di sostanza fornirono gr. 0,7405 di anidride carbonica e gr. 0,1424 di acqua.

II. gr. 0,3014 di sostanza fornirono cc. 37,6 di azoto, misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

	calcolato per	$C_6H_5CH : N . NH . C_6H_5$	trovato I.	II.
C_{13} =	156	79,59	79,63	—
H_{12} =	12	6,12	6,23	—
N_2 =	28	14,29	—	13,97
	196	100,00		

La parte insolubile in benzolo fu cristallizzata dall' alcool bollente; si ebbero dei cristalli prismatici fusibili a 168°, che all' analisi diedero i seguenti risultati :

I. gr. 0,1325 di sostanza fornirono gr. 0,3562 di anidride carbonica e gr. 0,0688 di acqua.

II. gr. 0,3396 di sostanza diedero cc. 40,5 di azoto, misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di mm. 765.

In 100 parti :

	calcolato per	$C_6H_5NHNHCOC_6H_5$	trovato I.	II.
C_{13} =	156	73,58	73,31	—
H_{12} =	12	5,66	5,76	—
N_2 =	28	13,21	—	13,25
O =	16	7,55	—	—
	212	100,00		

Questi risultati si ottennero, come fu detto, impiegando quantità equimolecolari di benzoilbenzaldossima e fenilidrazina. Risultati identici furono ottenuti impiegando due molecole di fenilidrazina per una molecola di derivato benzoilico. Si ottenne una sostanza insolubile a freddo in benzolo e che cristallizzata dall'alcool bollente fondeva a 168°.

Analisi :

Gr. 0,2930 di sostanza fornirono cc. 34,7 di azoto, misurati alla temperatura di 28° ed alla pressione di mm. 764.

Cioè in 100 parti :

	calcolato per $C_6H_5NHNHCOC_6H_5$	trovato
Azoto	13,21	13,07

La parte solubile in benzolo ottenuta in questa seconda esperienza fu ricristallizzata anche dall' alcool bollente; si ebbero gli aghi caratteristici dell'idrazone dell'aldeide benzoica fusibili a 156°.

All'analisi ottenemmo i seguenti risultati :

Gr. 0,1964 di sostanza fornirono cc. 25 di azoto, misurati alla temperatura di 28° ed alla pressione di mm. 763,5.

In 100 parti :

	calcolato per $C_6H_5CH:N.NHC_6H_5$	trovato
Azoto	14,29	14,04

II. *Derivato benzoilico dell'α-anisaldossima e fenilidrazina.*

Abbiamo preparato il derivato benzoilico dell' α-anisaldossima sciogliendo separatamente in etere assoluto quantità equimolecolari di ossima e di cloruro di benzoile, indi mescolando le due soluzioni. Dopo breve tempo incominciò a separarsi una sostanza cristallina e contemporaneamente si svolse acido cloridrico. Si raccolse il precipitato sul filtro, si lavò con poco etere assoluto e poi si ricristallizzò dall'alcool acquoso bollente. Si ebbero laminette bianchissime, splendenti, fusibili a 109-110°; questo punto di fusione non si alterò per successive cristallizzazioni.

L'analisi della sostanza fornì i seguenti risultati :

I. gr. 0,2336 di sostanza fornirono gr. 0,6052 di anidride carbonica e gr. 0,1122 di acqua.

II. gr. 0,2834 di sostanza fornirono cc. 13,5 di azoto, misurati alla pressione mm. 763 ed alla temperatura di 29°.

In 100 parti :

	calcolato per	$C_6H_4(OCH_3)CH : NOCOC_6H_5$	trovato	
			I.	II.
C_{15} =	180	70,59	70,66	—
H_{13} =	13	5,10	5,32	—
N =	14	5,49	—	5,22
O_3 =	48	18,82	—	—
	255	100,00		

Il miscuglio di derivato benzoilico dell' α-anisaldossima e fenilidrazina, in quantità equimolecolari, fu riscaldato a b. m. per alcune ore. La massa si liquefece e la reazione avvenne con sviluppo di ammoniaca. Per raffreddamento il liquido oleoso si rapprese in una massa cristallina che fu sparsa su lastra porosa e poi trattata a temperatura ordinaria con benzolo. La parte insolubile in questo solvente fu ricristallizzata dall' alcool bollente; si ebbero cristalli prismatici fusibili a 168°.

L'analisi diede numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola della benzoilfenilidrazina :

I. gr. 0,1522 di sostanza fornirono gr. 0,4098 di anidride carbonica e gr. 0,0805 di acqua.

II. gr. 0,2620 di sostanza diedero cc. 31,5 di azoto misurati, alla temperatura di 27° ed alla pressione di mm. 763.

In 100 parti :

	calcolato per	$C_6H_5NHNHCOC_6H_5$	trovato	
			I.	II.
C_{13} =	156	73,58	73,41	—
H_{12} =	12	5,66	5,87	—
N_2 =	28	13,21	—	13,32
O =	16	7,55	—	—
	212	100,00		

Il benzolo fu distillato a b. m. ed il residuo fu cristallizzato dall' alcool acquoso bollente. Si ebbero laminette bianche fusibili a 120-121°.

L'analisi provò che la sostanza era l'idrazone dell'aldeide anisica; si ebbero infatti i seguenti risultati :

I. gr. 0,1534 di sostanza fornirono gr. 0,4186 di anidride carbonica e gr. 0,0883 di acqua.

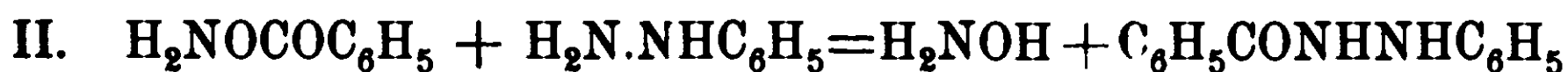
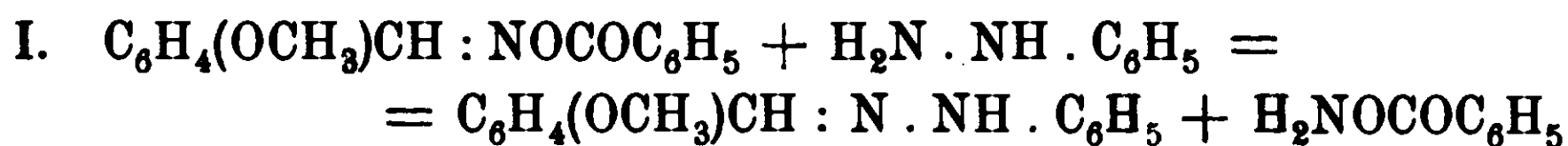
II. gr. 0,2544 di sostanza diedero cc. 27,8 di azoto misurati alla pressione di mm. 763 ed alla temperatura di 20°.

In 100 parti :

	calcolato per $C_6H_4(OCH_3)CH : N . NH . C_6H_5$		trovato I.	trovato II.
C_{14} =	168	74,33	74,42	—
H_{14} =	14	6,20	6,39	—
N_2 =	28	12,39	—	12,55
O =	16	7,08	—	—
	226	100,00		

La reazione fra il derivato benzoilico dell' α-anisaldossima e la fenilidrazina si può rappresentare colle equazioni seguenti :

I. $C_6H_4(OCH_3)CH : NOCOC_6H_5 + H_2N . NH . C_6H_5 =$
$= C_6H_4(OCH_3)CH : N . NH . C_6H_5 + H_2NOCOC_6H_5$

II. $H_2NOCOC_6H_5 + H_2N.NHC_6H_5 = H_2NOH + C_6H_5CONHNHC_6H_5$

III. *Derivato benzoilico dell' α-m-nitrobenzaldossima e fenilidrazina.*

Mescolando la soluzione eterea della m-nitrobenzaldossima (una molecola) con la soluzione eterea di cloruro di benzoile (una molecola), la reazione avviene come al solito a temperatura ordinaria; si svolge acido cloridrico ed il derivato benzoilico, mano mano che si forma, si separa cristallino, perchè poco solubile nell'etere. Dopo alcune ore il precipitato fu raccolto sul filtro, lavato con poco etere e poi cristallizzato frazionatamente dall' alcool bollente. Le tre porzioni ottenute fondevano a 160°, furono perciò riunite e ricristallizzate dall' alcool bollente. Si ebbero laminette bianche

fusibili a 161°; questo punto di fusione non si alterò per successiva cristallizzazione.

La sostanza ha la composizione del derivato benzoilico della m-nitrobenzaldossima; all'analisi si ebbero infatti i seguenti risultati:

I. gr. 0,2212 di sostanza fornirono gr. 0,5064 di anidride carbonica e gr. 0,0786 di acqua.

II. gr. 0,2414 di sostanza fornirono cc. 22,7 di azoto, misurati alla pressione di mm. 763 ed alla temperatura di 25°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_4(NO_2)CH:NOCOC_6H_5$		trovato I.	trovato II.
C_{14} =	168	62,22	62,42	—
H_{10} =	10	3,71	3,94	—
N_2 =	28	10,37	—	10,53
O_4 =	64	23,70	—	—
	270	100,00		

Il miscuglio del derivato benzoilico or ora descritto e di fenilidrazina (quantità equimolecolari) fu riscaldato in un bagno di acqua bollente per alcune ore; la reazione avvenne con sviluppo di ammoniaca. Il liquido oleoso di colore rosso bruno si rapprese per raffreddamento in una massa cristallina rossa che fu sparsa su lastra porosa e poi trattata a freddo con benzolo. Si ebbe una soluzione rossa e sul filtro rimase indisciolta una sostanza bianca cristallina che dall' alcool acquoso bollente si separò in laminette fusibili a 168°.

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,253 di sostanza diedero gr. 0,6792 di anidride carbonica e gr. 0,1366 di acqua.

II. gr. 0,2962 di sostanza fornirono cc. 34,7 di azoto, misurati alla pressione di mm. 765 e alla temperatura di 27°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5NHNHCOC_6H_5$		trovato I.	trovato II.
C_{13} =	156	73,58	73,21	—
H_{12} =	12	5,66	5,99	—
N_2 =	28	13,21	—	13,01
O =	16	7,55	—	—
	212	100,00		

La soluzione benzolica fu abbandonata all'evaporazione spontanea; il residuo era costituito da una sostanza cristallina mista a materia resinosa. Per purificarla si sciolse in alcool, si aggiunse a poco a poco dell'acqua alla soluzione fino a leggiero intorbidamento, si scaldò di nuovo e si filtrò. Per raffreddamento si separò dapprima una piccola porzione di materia resinosa che fu eliminata per filtrazione; dal filtrato cristallizzò lentamente una sostanza rossa fusibile a 121°. L'idrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica fonde a 123°; però i risultati dell' analisi del nostro prodotto escludono ogni dubbio sulla sua identità con detto idrazone.

I. gr. 0,2316 di sostanza fornirono gr. 0,5482 di anidride carbonica e gr. 0,1017 di acqua.

II. gr. 0,2123 di sostanza diedero cc. 32,9 di azoto, misurati alla temperatura di 21° ed alla pressione di mm. 760.

In 100 parti:

	calcolato per	$C_6H_4(NO_2)CH : NNHC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{13} =	156	64,73	64,55	—
H_{11} =	11	4,57	4,87	—
N_3 =	42	17,43	—	17,56
O_2 =	32	13,27	—	—
	241	100,00		

Il derivato benzoilico dell' α-m-nitrobenzaldossima si comporta dunque con la fenilidrazina in modo normale.

Palermo. Istituto chimico della R. Università. Giugno 1892.

Studj sui composti ossimmidici.

(VI. *Comunicazione*)

Sulla formazione del benzonitrile dall'α-benzaldossima;

di G. MINUNNI.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

In occasione delle ricerche eseguite insieme al Dott. Corselli sull' azione della fenilidrazina sui derivati benzoilici di talune α-aldossime osservai che il derivato benzoilico dell'α-benzaldossima ha la proprietà di sdoppiarsi *a temperatura ordinaria* in acido benzoico e benzonitrile. Sottoposi la reazione ad un esame accurato, estendendo le ricerche anche all'acetil-α-benzaldossima, il cui comportamento risultò completamente analogo a quello del derivato benzoilico.

In questa memoria io mi limiterò ad esporre i risultati ottenuti, che saranno poi discussi insieme ad altri fatti in una delle seguenti comunicazioni.

Siccome i fatti da me osservati sono, come vedremo in seguito, di una importanza fondamentale, così credo opportuno descrivere dettagliatamente le esperienze eseguite.

I. *Sdoppiamento del derivato benzoilico dell'α-benzaldossima.*

1ª *Esperienza.* — Nella precedente memoria è stato descritto il metodo di preparazione della benzoil-α-benzaldossima; fu detto che nella prima fase della reazione non si svolge acido cloridrico, perchè questo, combinandosi con una parte dell'α-ossima, forma il cloridrato della β-ossima che precipita. Su questo cloridrato agisce nella seconda fase il cloruro di bonzoile rimasto inalterato, trasformandolo alla sua volta in derivato benzoilico dell' α ossima, dimodochè la sostanza separatasi dall' etere dopo alcune ore non è che benzoil-α-benzaldossima pura. Per assicurarmi di ciò feci la seguente esperienza: alla soluzione di 5 grammi di α-benzaldossima in etere assoluto aggiunsi la soluzione etera di gr. 5,9 di cloruro

di benzoile; come al solito si ebbe un precipitato cristallino e poco dopo incominciò lo sviluppo dell'acido cloridrico.

Dopo circa 20 óre il precipitato fu raccolto sul filtro e lavato con poco etere assoluto; in una maggiore quantità di etere anche assoluto questa sostanza si sciolse completamente. Dalla soluzione filtrata cristallizzò, per raffreddamento con sale e neve, una sostanza in prismi e aghi bianchissimi che furono seccati nel vuoto su cloruro di calcio. La quantità del prodotto ottenuto era quasi eguale a quella della sostanza sciolta nell'etere. Il prodotto secco fondeva esattamente a 101-102^0. Ciò prova che la sostanza che si separa dall' etere mescolando le soluzioni di α-benzaldossima o cloruro di benzoile è, dopo alcune ore, uniforme, ed è identica a quella ottenuta per cristallizzazione dall' alcool che perciò non próvoca in questo caso nessuna trasposizione molecolare.

Fu osservato che se si lascia in un palloncino chiuso la benzoil-α-benzaldossima a temperatura ordinaria in seno all'etere dal quale si separa ed a contatto dell' acido clóridrico, svoltosi nella reazione fra il cloruro e l'ossima, essa va mano mano sciogliendosi fino a scomparire completamente dopo otto o dieci giorni. Se la soluzione eterea è sufficientemente concentrata, si separano dopo altri due o tre giorni larghe lamine trasparenti che seccate nel vuoto fondono a 118-120^0. Questa sostanza è acido benzoico inquinato di benzonitrile che si riconosce facilmente al suo odore caratteristico.

Da l' etere si ebbero altre quattro porzioni di sostanza fusibili a 119-120^0. Questa esperienza fu ripetuta diverse volte e sempre collo stesso risultato; inoltre credetti necessario analizzare i prodotti dello sdoppiamento. Per separare l'acido benzoico dal benzonitrile si agitò l'etere, in cui erano disciolti, con una soluzione di carbonato sodico; la soluzione alcalina fu svaporata alquanto a b. m., e poi soprasaturata con acido cloridrico puro. Precipitò l' acido benzoico che, cristallizzato dall' acqua calda, fondeva esattamente a 121^0,5.

L'analisi confermò l'identità.

Gr. 0,2572 di sostanza fornirono gr. 0,645 di anidride carbonica e gr. 0,117 di acqua.

In 100 parti :

	calcolato per C_6H_5COOH	trovato
Carbonio	68,85	68,39
Idrogeno	4,92	5,05
Ossigeno	26,23	—
	100,00	

La soluzione eterea fu seccata con cloruro di calcio; distillato l'etere a b. m., rimase un olio colorato leggermente in giallo che, distillato a fuoco nudo, passò quasi tutto a 190-191°. Il distillato era perfettamente incoloro, aveva l'odore del benzonitrile od all'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,1984 di sostanza fornirono cc. 23,5 di azoto, misurati alla temperatura di 18° ed alla pressione di mm. 758.

II. gr. 0,3184 di sostanza fornirono gr. 0,948 di anidride carbonica e gr. 0,1464 di acqua.

In 100 parti:

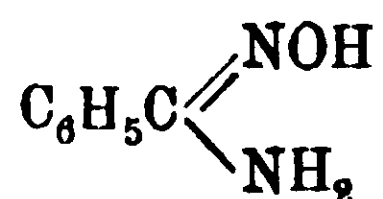
		calcolato per C_6H_5CN	trovato I.	trovato II.
C_7 =	84	81,56	—	81,20
H_5 =	5	4,85	—	5,10
N =	14	13,59	13,64	—
	103	100,00		

Nel palloncino in cui fu distillato il benzonitrile grezzo, rimasero tracce di una sostanza che al suo punto di fusione (121°) ed alle altre proprietà fu riconosciuta per acido benzoico.

2ª *Esperienza.* — Lo sdoppiamento della benzoil-α-benzaldossima è dovuto evidentemente all'azione dell'acido cloridrico; ciò è confermato dai risultati della seguente esperienza.

Gr. 6 di benzoil-α-benzaldossima, cristallizzata dall'alcool e fusibile esattamente a 101-102°, furono sciolti a temperatura ordinaria nella quantità necessaria di etere assoluto; la soluzione fu raffreddata con sale e neve, e quando si osservò che la sostanza si era in grandissima parte separata per effetto del raffreddamento, si fece gorgogliare nell'etere una corrente piuttosto rapida di acido cloridrico gassoso ben secco, impedendo, per quanto era possibile, all'umidità di penetrare nel matraccio contenente la sostanza. Dopo pochi

minuti l' acido cloridrico veniva completamente assorbito e la sostanza incominciò a ridisciogliersi a poco a poco nell'etere mantenuto sempre ad una temperatura di circa — 10°. Dopo un pajo di ore si ebbe di nuovo soluzione completa; l'operazione fu sospesa appena l' acido cloridrico incominciò a passare inassorbito. Il matraccio contenente la soluzione fu tolto dal miscuglio frigorifero, indi fu messo in comunicazione con una boccia di Woulff contenente acido solforico e lasciato per qualche giorno a temperatura ordinaria; questa disposizione permetteva l'uscita all'eccesso di acido cloridrico e nello stesso tempo impediva all' umidità di penetrare nel pallone. Anche in queste condizioni avviene lo sdoppiamento quantitativo della benzoil-α-benzaldossima in acido benzoico e benzonitrile. Prima di trattarla con carbonato sodico la soluzione eterea satura di acido cloridrico fu raffreddata con sale e neve in modo da evitare il minimo aumento di temperatura nell' aggiunta del carbonato. Dalla soluzione alcalina si ebbero gr. 3 di acido benzoico; dall'etere si ebbe benzonitrile che fu identificato trasformandolo in benzenilamidossima

$$C_6H_5C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

per l' azione dell' idrossilammina. A tale scopo si sciolsero gr. 3 di cloridrato di idrossilammina in alcool, si aggiunse la soluzione acquosa della quantità calcolata di carbonato sodico, indi gr. 4 di benzonitrile (dalla benzoil-α-benzaldossima e HCl) e tanto alcool da avere una soluzione limpida; questa fu riscaldata per molte ore a 60-80°. Pur avendo operato esattamente secondo le indicazioni di Tiemann non riuscii ad avere la benzenilamidossima cristallizzata; da tutti i solventi, anche dal benzolo per aggiunta di ligroina, si separò oleosa. Per avere un prodotto analizzabile trasformai l'amidossima nel suo cloridrato. L'olio si sciolse completamente in acido cloridrico acquoso; la soluzione fu concentrata a b. m., filtrata e poi fatta evaporare lentamente nel vuoto su acido solforico ed idrato potassico. Si ebbero grossi cristalli striati trasparanti , che furono finamente polverizzati e seccati nel vuoto su H_2SO_4 e KOH, indi analizzati.

I risultati dell'analisi sono i seguenti :

I. gr. 0,2314 di sostanza diedero gr. 0,4098 di anidride carbonica e gr. 0,1152 di acqua.

II. gr. 0,2235 di sostanza fornirono cc. 32,6 di azoto, misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 767.

III. gr. 0,4318 di sostanza fornirono gr. 0,35978 di cloruro di argento corrispondenti a gr. 0,089006 di cloro.

In 100 parti:

		calcolato per $C_6H_5C\langle^{NH_2}_{NOH . HCl}$		trovato I.	II.	III.
C_7	=	84	48,69	48,25	—	—
H_9	=	9	5,22	5,53	—	—
N_2	=	28	16,23	—	16,42	—
Cl	=	35,5	20,58	—	—	20,61
O	=	16	9,28	—	—	—
		172,5	100,00			

Il cloridrato della benzenilamidossima da me ottenuto fondeva con decomposizione a 181-183°.

Per l' azione dell' acido cloridrico gassoso secco sulla benzoil-α-benzaldossima si verifica dunque lo sdoppiamento completo di questa sostanza in acido benzoico e benzonitrile anche ad una temperatura sotto lo zero.

II. *Sdoppiamento del derivato acetilico dell' α-benzaldossima.*

1ª Esperienza. — Alla soluzione in etere assoluto di α-benzaldossima (1 molecola) si aggiunse la soluzione eterea di cloruro di acetile (1 molecola). Si osservò un leggiero aumento di temperatura. Dopo pochi minuti si separò, come nell' azione del cloruro di benzoile, il cloridrato della β-ossima, che poi lentamente si ridisciolse trasformandosi in acetil-α-benzaldossima per azione dell' eccesso di cloruro. Il derivato acetilico fu lasciato per circa 10 giorni in vaso chiuso in soluzione eterea a contatto dell' acido cloridrico formatosi nella reazione, indi si agitò la soluzione con idrato sodico evitando un innalzamento di temperatura. Distillato l'etere rimase un olio che per ulteriore riscaldamento fu totalmente

decomposto dall'idrato sodico. Nella soluzione alcalina si fece passare dopo il raffreddamento una corrente di anidride carbonica; il liquido rimase perfettamente limpido e non si ebbero nemmeno tracce di α-benzaldossima. Per aggiunta di acido cloridrico precipitò in gran copia l' acido benzoico formatosi per decomposizione del benzonitrile.

Questa esperienza non era però sufficiente a dimostrare che l'acetil-α-benzaldossima si era totalmente sdoppiata in acido acetico e benzonitrile, non solo pel fatto cbe nel trattare la soluzione eterea di α-oseima con cloruro di acetile era avvenuto un leggiero innalzamento di temperatura, ma anche perchè un'esperienza speciale aveva dimostrato che l' α-ossima, riscaldata con una soluzione di idrato sodico, si decompone con sviluppo di ammoniaca; la decomposizione è, in vero, assai limitata, ma in ogni caso stimai necessario tentare lo sdoppiamento del derivato acetilico in condizioni migliori.

2ª Esperienza. — Nel preparare il derivato acetilico si raffreddò con un miscuglio di sale e neve la soluzione eterea dell'α-benzaldossima, e poi si aggiunse a poco a poco la soluzione del cloruro di acetile anch' essa raffreddata. Solo dopo molte ore, quando la reazione era già in grandissima parte avvenuta, il palloncino chiuso fu estratto dal miscuglio frigorifero e lasciato per circa 20 giorni a temperatura ordinaria.

Svaporato l' etere, per mezzo di una corrente d' aria secca, si ebbe un residuo oleoso, che aveva l' odore caratteristico del benzonitrile, o che fu riscaldato a ricadere con ammoniaca, dapprima a b. m. e poi, dopo dodici ore di riposo, fino all' ebollizione per circa un' ora. Dopo il raffreddamento si agitarono con etere le acque ammoniacali; si distillò l'etere a b. m. ed il residuo oleoso fu agitato per molto tempo con soluzione di idrato sodico in un piccolo imbuto a rubinetto.

L' olio rimasto in grandissima parte indisciolto nell'idrato sodico fu nuovamente estratto con etere. Il liquido alcalino fu riscaldato leggermente per alcuni minuti a b. m. per scacciare la piccola quantità di etere che conteneva disciolto e poi saturato con anidride carbonica.

In tal modo si potò constatare che l' acetil-α-benzaldossima si era quasi completamente sdoppiata, dappoichè non si ebbero che piccole quantità di α-benzaldossima inalterata.

L'olio insolubile in idrato sodico fornì, per saponificazione con idrato potassico, acido benzoico.

3ª *Esperienza.* — Abbiamo visto più sopra che il derivato benzoilico dell'α-benzaldossima si sdoppia più rapidamente quando si satura a circa — 10° con acido cloridrico l'etere in cui si trova sospeso. Anche l'acetil-α-benzaldossima si sdoppia totalmente per l'azione di un eccesso di acido cloridrico.

Operai nel seguente modo.

Preparai in due bevutine un miscuglio di α-benzaldossima in etere assoluto e di cloruro di acetile sciolto anche in etere assoluto, avendo cura di raffreddare con sale e neve le due soluzioni prima di mescolarle; ogni bevutina conteneva gr. 4,5 di ossima e gr. 6 di cloruro. Dopo alcuni giorni, quando il cloridrato di β-benzaldossima si era completamente trasformato, si saturò la soluzione eterea di acetil-α-benzaldossima con acido cloridrico gassoso secco a circa — 10° escludendo per quanto era possibile l'umidità.

Il contenuto di ogni bevutina fu lasciato a sè a temperatura ordinaria, in un tubo di vetro chiuso alla lampada. Dopo quasi un mese aprii uno dei tubi con le dovute precauzioni, versai la soluzione eterea colorata leggermente in giallo in un pallone e svaporai l'etere, senza riscaldare, per mezzo di una corrente d'aria ben secca. Questa volta non ottenni dall'etere un prodotto oleoso, come nelle esperienze precedenti, ma una sostanza cristallina, che trattata con ammoniaca si trasformò in un olio pesante. Per assicurarmi che il derivato acetilico si era completamente trasformato seguii il solito metodo; feci bollire cioè a ricadere l'olio ottenuto con ammoniaca per effettuare la saponificazione dell'acetilossima rimasta eventualmente inalterata. La quantità di sostanza oleosa diminuì sensibilmente dopo tale trattamento. Dalle acque ammoniacali si separarono per raffreddamento delle laminette trasparenti, che insieme all'olio furono estratte con etere. Le acque estratte, trattate con acido cloridrico, cedettero all'etere una piccola quantità di acido benzoico.

L'etere della prima estrazione fu seccato con cloruro di calcio e poi distillato a b. m.; ridotto il liquido ad un piccolo volume, si separarono a caldo delle laminette bianche splendenti, che furono raccolte sul filtro e lavate con etere. L'etere di lavaggio fu aggiunto al filtrato e svaporato completamente a b. m.. Il residuo

era costituito da un olio che aveva odore di benzonitrile e da una piccola quantità di laminètte. Per constatare la presenza dell'α-benzaldossima si agitò l' olio con idrato sodico, si estrasse con etere la parte insolubile, e poi si saturò con anidride carbonica la soluzione dell'idrato. Non si ebbero tracce di benzaldossima, neppure estraendo con etere la soluzione del carbonato sodico; l' acetil-α-benzaldossima si era dunque completamente sdoppiata.

L' olio insolubile in idrato sodico era benzonitrile; per saponificazione con potassa si trasformò in acido benzoico fusibile a 121°,5.

Le laminette splendenti separatesi dall'etere a caldo fondevano esattamente a 128°; ricristallizzate dall' acqua calda fusero alla stessa temperatura. Questo punto di fusione, la proprietà di dare per saponificazione acido benzoico ed i risultati dell'analisi provano che la sostanza era benzammide.

I. gr. 0,1524 di sostanza diedero gr. 0,3862 di anidride carbonica e gr. 0,0822 di acqua.

II. gr. 0,2066 di sostanza fornirono cc. 21,5 di azoto, misurati alla temperatura di 26° ed alla pressione di mm. 765.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5CONH_2$		trovato I.	trovato II.
C_7 =	84	69,42	69,11	—
H_7 =	7	5,79	5,99	—
N =	14	11,57	—	11,62
O =	16	13,22	—	—
	121	100,00		

Da gr. 4,5 di α-benzaldossima si ebbero circa due grammi di benzammide.

L'acido benzoico, la benzammide ed il nitrile ottenuti in questa terza esperienza non sono i prodotti diretti dello sdoppiamento del derivato acetilico dell' α-benzaldossima, ma si formano per l'azione dell'ammoniaca sulla sostanza cristallina che rimane, come fu detto, dalla soluzione eterea primitiva per evaporazione del solvente mediante una corrente di aria secca. Questa sostanza è, senza dubbio, il prodotto di addizione dell'acido cloridrico col benzonitrile, formatosi secondo l'equazione seguente:

$$C_6H_5C \equiv N + 2HCl = C_6H_5CCl_2NH_2$$

Le esperienze di C. Engler [1] e L. Henry [2] hanno provato, como è noto, che l' acido bromidrico si combina coi nitrili dando prodotti di addizione. Per azione dell'acido bromidrico sul benzonitrile Engler ottenne una sostanza cristallina NC_7H_5, 2HBr che per l'azione dell' acqua fornisce le stesse sostanze che io ho ottenuto dal prodotto di addizione con l'acido cloridrico, cioè benzammide (prodotto principale), acido benzoico e benzonitrile.

I prodotti di addizione degli acidi coi nitrili sono però pochissimo stabili, e particolarmente instabile è il derivato del benzonitrile con acido cloridrico. Pinner e Klein [3], tentarono iuvano di isolarlo; essi constatarono solamente che aggiungendo cloruro di platino ad una soluzione eterea di benzonitrile satura di acido cloridrico, si forma un precipitato che non poterono però analizzare perchè anche nell'aria secca si decomponeva.

Operando nelle condizioni da me indicate ed escludendo completamente l'umidità si può avere il composto

$$C_6H_5CCl_2NH_2$$

allo stato cristallino, ma basta esporlo pochi momenti all' aria, perchè si decomponga. Infatti se si raccolgono i cristalli per mezzo di un po' di etere assoluto in un cristallizzatojo e si mettono immediatamente in un essiccatore, si ridisciolgono e non si separono più neppure per raffreddamento con sale e neve. Si ottiene invece un olio che possiede l' odore del benzonitrile e che, trattato con acqua e poi con ammoniaca fornisce anche benzammide, acido benzoico e benzonitrile.

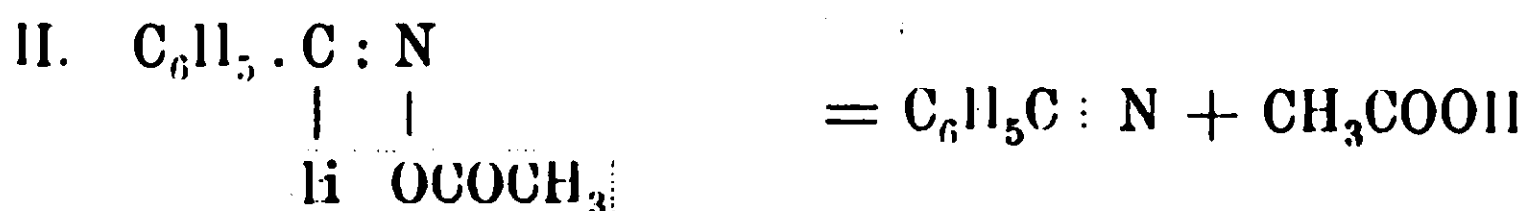
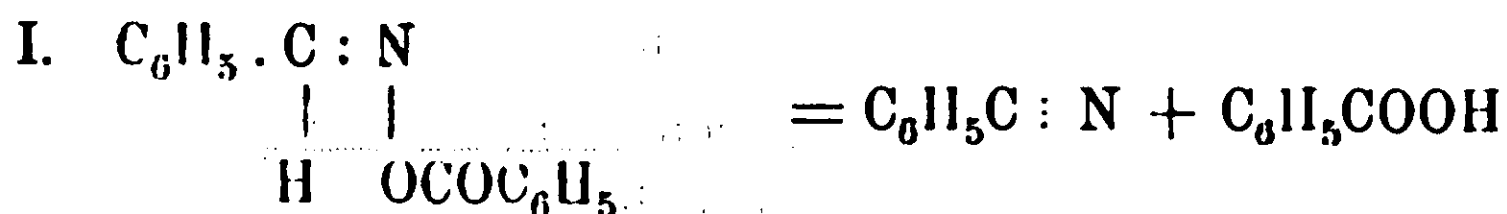
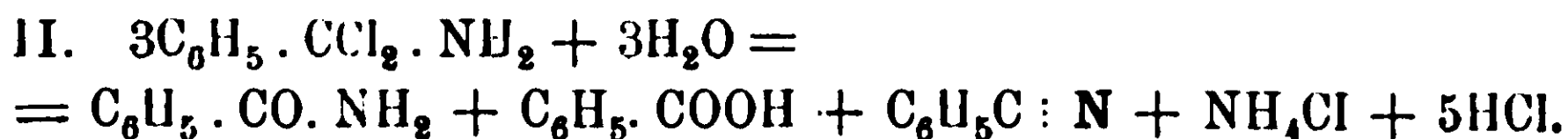
In queste ultime esperienze impiegai il contenuto del secondo tubo che era stato lasciato, come il primo, per circa un mese a temperatura ordinaria. Per la seconda volta feci la ricerca dell'α-benzaldossima fra i prodotti della reazione, operando nel modo sopradescritto, ma sempre con risultato negativo: l'acetil-α-benzaldossima si era completamente sdoppiata in acido acetico e benzonitrile.

---

(1) Ann. d. Chemie t. 149, pag. 307.
(2) Bull. Soc. chim. t. 7, pag. 85.
(3) Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. 10, pag. 1891.

Gli sdoppiamenti del derivato benzoilico e del derivato acetilico dell'α-benzaldossima avvengono secondo le equazioni seguenti:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 . C : N \\ \quad\;\; | \quad | \\ \quad\;\; H \quad OCOC_6H_5 \end{matrix} = C_6H_5C : N + C_6H_5COOH$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 . C : N \\ \quad\;\; | \quad | \\ \quad\;\; H \quad OCOCH_3 \end{matrix} = C_6H_5C : N + CH_3COOH$$

Nella terza esperienza il benzonitrile formatosi dall'acetil-α-benzaldossima si combina coll'acido cloridrico dando un prodotto di addizione poco stabile che trattato con acqua fornisce acido benzoico, benzammide e benzonitrile:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.C : N + 2HCl = C_6H_5.CCl_2 . NH_2$$

$$\text{II.}\quad 3C_6H_5 . CCl_2 . NH_2 + 3H_2O =$$
$$= C_6H_5 . CO. NH_2 + C_6H_5. COOH + C_6H_5C : N + NH_4Cl + 5HCl.$$

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1892.

Studj sui composti ossimmidici.

(VII. *Comunicazione*)

Ricerche sulle ossime del benzile;

di G. MINUNNI e G. ORTOLEVA.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

Scopo di questa nota è quello di comunicare i risultati ottenuti studiando il comportamento di talune ossime del benzile con la fenilidrazina.

In due precedenti comunicazioni furono esposte le ragioni che spinsero uno di noi ad istituire delle esperienze sistematiche sull'azione della fenilidrazina sulle ossime isomere, e fu anche descritto il comportamento di numerose aldossime con questa base. Ci sembrò importante estendere le ricerche anche alle ossime isomere del benzile nella speranza di riuscire ad ottenere la nuova serie di

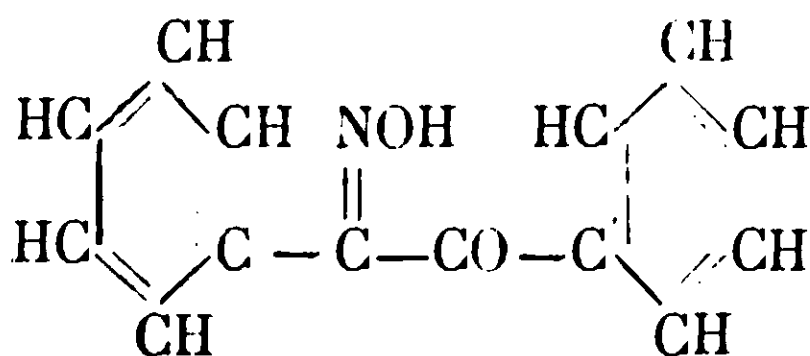
idrazoni, cui uno di noi insieme ai suoi collaboratori Dott. L. Caberti e Dott. G. Corselli avevano tentato invano di giungere partendo dalle aldossime isomere. Noi basavamo le nostre speranze in un esito più fortunato sul fatto che le chetossime appartenenti alla serie della β-benzaldossima sono ordinariamente un po' più stabili delle β-aldossime. Riscontrandosi una maggiore stabilità anche negli idrazoni del benzile aventi una struttura analoga a quella delle ossime della β-serie, era possibile che questi chetoidrazoni non si trasformassero negli isomeri più stabili come fanno, secondo ogni probabilità, i derivati idrazinici delle aldeidi. Noi però anche nella serie del benzile non abbiamo potuto raggiungere il nostro scopo, il che è dovuto, senza dubbio, al fatto che le ossime del benzile, a differenza delle aldossime, reagiscono difficilmente con la fenilidrazina e ad una temperatura relativamente elevata.

Con le nostre esperienze noi non ci proponevamo di risolvere questioni di struttura chimica, dappoichè la presenza del gruppo ossimmidico normale (NOH) nelle ossime del benzile era generalmente ammessa, quando incominciammo ad occuparci dello studio di questi corpi. Ma oggidì dopo le interessanti pubblicazioni di Claus, il quale nega la presenza del gruppo (NOH) nella γ-monossima, alcuni dei risultati da noi ottenuti hanno acquistato un'importanza affatto speciale per le conseguenze che da essi devonsi dedurre, non solo relativamente alla costituzione della γ-monossima, ma anche di quella di tutte le altre ossime del benzile, dappoichè le formole che Claus attribuisce all'α-monossima ed alle diossime furono appunto dedotte da quella della γ-monossima.

In questa nota non faremo che descrivere le esperienze eseguite; nella seguente comunicazione uno di noi discuterà i fatti osservati insieme ai risultati di altre ricerche.

I. γ-*Benzilmonossima e fenilidrazina.*

Delle due monossime del benzile la γ-ossima fusibile a 113-114^{0} è la più stabile; essa ha perciò la struttura normale espressa dalla formola

```
        CH                   CH
  HC//   \CH   NOH    HC/   \CH
   |             ||      |      |
  HC\\   /C  —  C—CO—C\    //CH
        CH                   CH
```

L' abbiamo preparata secondo le indicazioni di K. Auwers e V. Meyer, trattando il benzile con cloridrato di idrossilammina; abbiamo impiegato sempre prodotto purissimo ottenuto per ripetute cristallizzazioni dal benzolo.

La reazione fra la γ-ossima e la fenilidrazina non avviene nè per prolungato riscaldamento a b. m. in soluzione benzolica, nè per riscaldamento del miscuglio a bagno di acqua salata senza impiego di solvente. La separazione delle due sostanze dopo il riscaldamento fu fatta in entrambi i casi agitando la massa con una soluzione di idrato sodico al 10 $^0/_0$; l' ossima si sciolse con colorazione gialla, la fenilidrazina rimasta indisciolta fu estratta con etere. Acidificando la soluzione alcalina si ebbe la γ-ossima riconosciuta al suo punto di fusione; trattando una porzione della soluzione eterea con aldeide benzoica si formò l' idrazone fusibile a 155-156^0.

Riscaldammo il miscuglio di gr. 6 di γ-monossima (una molecola) e gr. 5 di fenilidrazina (due molecole) senza solvente a 110-120^0 in bagno d'olio; l' ossima si sciolse completamente; dopo pochi minuti si osservò sviluppo di ammoniaca e dopo alcune ore solidificazione totale della massa.

Dopo il raffreddamento il prodotto della reazione si presentava sotto forma di una massa giallognola apparentemente amorfa ed alquanto resinosa; si stemperò con alcool; la resina si sciolse e rimase una polvere cristallina gialla, quasi insolubile in alcool freddo; fu filtrata, lavata sul filtro con nuovo alcool e poi ricristallizzata frazionatamente da questo solvente; siccome il prodotto è pochissimo solubile bisogna riscaldare per alcune ore a b. m. a ricadere in presenza di molto alcool. Per raffreddamento delle soluzioni si separarono dei fiocchi costituiti da aghi finissimi di un colore giallo pallido; si ebbero sei porzioni di prodotto, delle quali le prime due fondevano a 218-220^0 e ricristallizzate a 223^0; le altre quattro fondevano a 223^0; trattate con acido solforico concentrato si coloravano tutte in violetto oscuro. Nello stesso modo si comporta il diidrazone del benzile che, secondo le osservazioni di Pickel, fonde a 225^0.

Il nostro prodotto dette all' analisi numeri corrispondenti alla formola del diidrazone:

I. gr. 0,2952 di sostanza fornirono cc. 37 di azoto, misurati alla pressione di mm. 766 ed alla temperatura di 18^0.

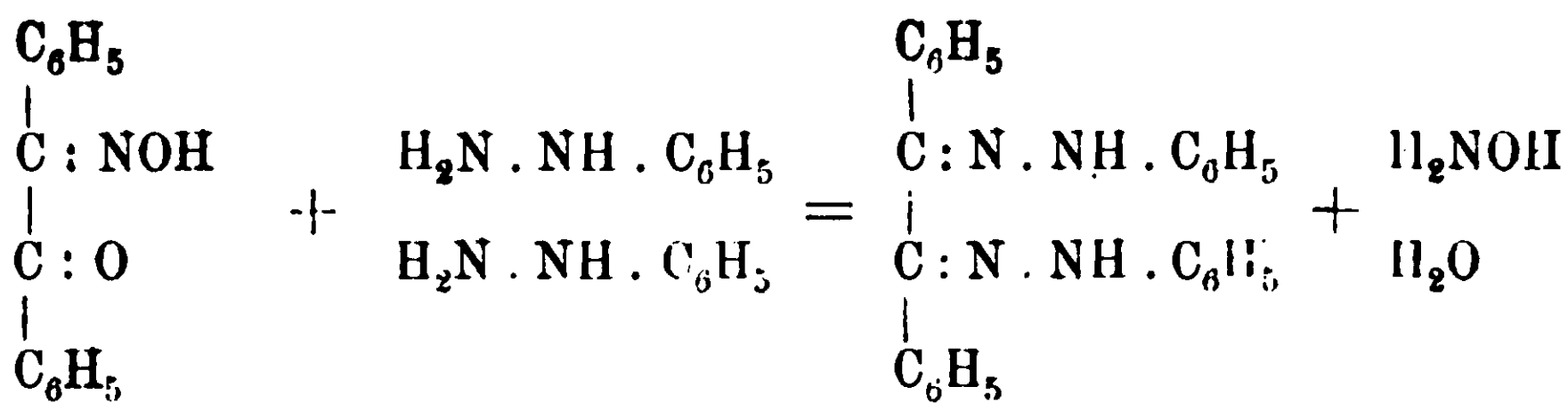
II. gr. 0,1634 di sostanza diedero gr. 0,4774 di anidride carbonica e gr. 0,095 di acqua.

In 100 parti :

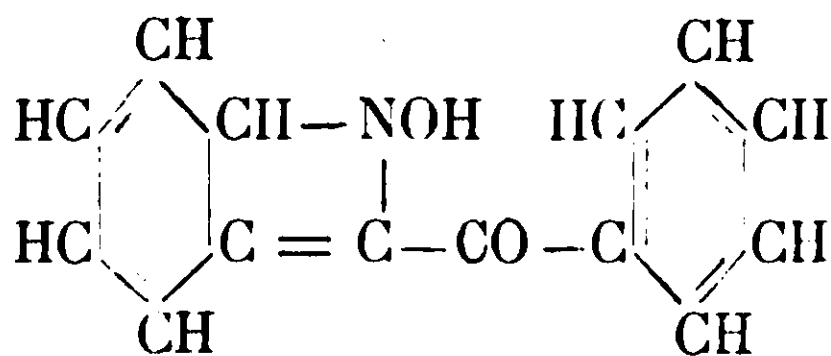
	calcolato		trovato	
			I.	II.
C_{26} =	312	80,00	—	79,68
H_{22} =	22	5,65	—	6,32
N_4 =	56	14,35	14,63	—
	390	100,00		

La differenza di due gradi nel punto di fusione non ha importanza in questo caso , perchè, quando la sostanza fonde a temperatura molto elevata, il modo del riscaldamento influisce sensibilmente sul risultato della determinazione.

La formazione del diidrazone del benzile dalla γ-benzilmonossima e fenilidrazina avviene evidentemente secondo l'equazione

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C:NOH \\ | \\ C:O \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N.NH.C_6H_5 \\ H_2N.NH.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2NOH \\ H_2O \end{matrix}$$

II. *α-Benzilmonossima e fenilidrazina.*

L'α-benzilmonossima, cui noi attribuiamo la formola di struttura

$$\begin{matrix} & CH & & & & CH & \\ HC & & CH-NOH & & HC & & CH \\ | & & | & | & | & & | \\ HC & & C = & C-CO- & C & & CH \\ & CH & & & & CH & \end{matrix}$$

fu preparata, secondo Auwers e V. Meyer, facendo agire l' idrossilammina sul benzile in soluzione alcalina e separata dalla γ-monossima che contemporaneamente si forma, per trattamento a blando calore con una quantità insufficiente di benzolo, in cui la γ-ossima è molto più solubile ; si completò la purificazione dell' α-ossima

ricristallizzandola dall'alcool diluito. Il prodotto da noi impiegato fondeva esattamente a 137-138°.

La reazione con la fenilidrazina non avvenne a temperature inferiori ai 120°; il riscaldamento fu sospeso appena cessò lo sviluppo di ammoniaca. Il prodotto della reazione si sciolse completamente in alcool caldo, ma dopo alcuni giorni si separò dal liquido una polvere colorata leggermente in giallo e fusibile a 217°; questo corpo fu ridisciolto in alcool caldo, dal quale si separò in aghi finissimi di colore giallo pallido, fusibili a 222°.

Una determinazione d'azoto diede il seguente risultato:

Gr. 0,2214 di sostanza fornirono cc. 27,5 di azoto, misurati alla temperatura di 16° ed alla pressione di 763 mm.

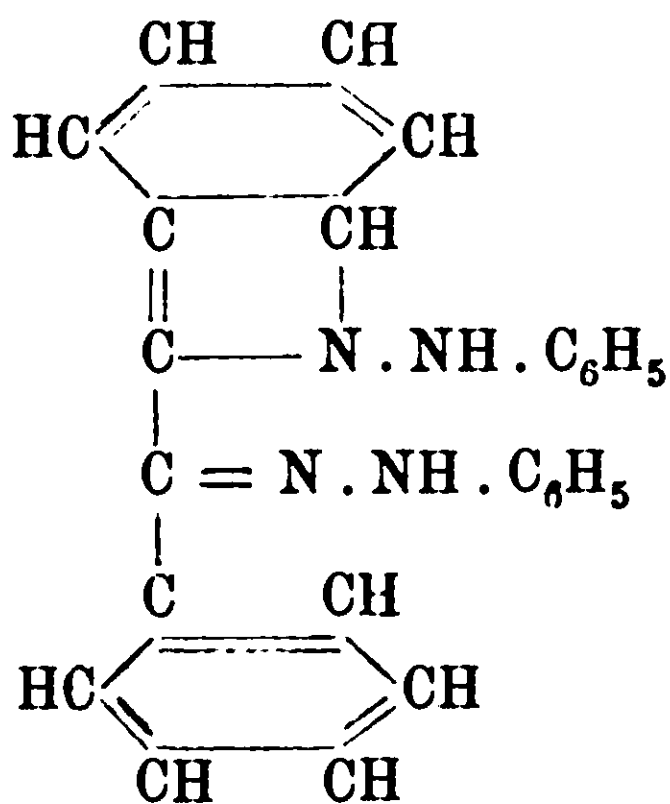
Cioè in 100 parti:

Azoto 14,55

La formola del diidrazone del benzile richiede per cento:

Azoto 14,35

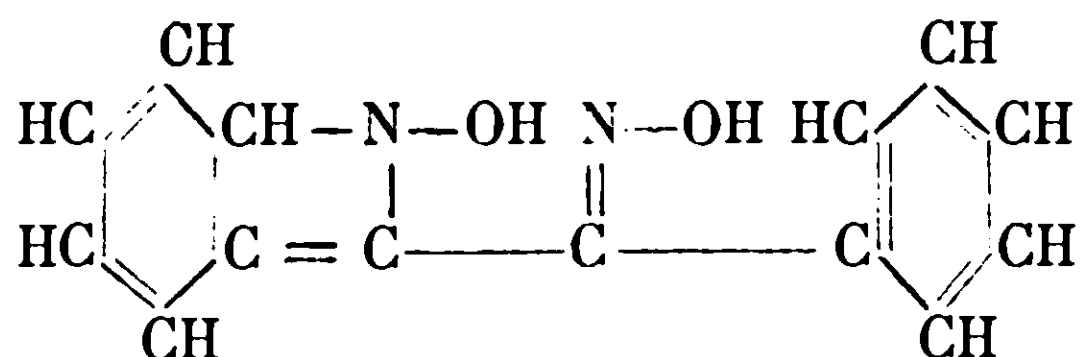
Per l'azione della fenilidrazina sull'α-benzilmonossima è possibile che si formi dapprima un idrazone con nucleo laterale

```
      CH   CH
   HC<        >CH
      C    CH
      ||   |
      C----N . NH . C6H5
      |
      C = N . NH . C6H5
      |
      C    CH
   HC<        >CH
      CH   CH
```

e che questo si trasformi per l'azione del calore nell'isomero a struttura normale. Però il fatto che l'α-benzilmonossima si trasforma nel γ-derivato per semplice riscaldamento a 100° della sua soluzione alcoolica, c'induce a ritenere più probabile che la stessa trasformazione si verifichi nel riscaldamento a 120° con la fenilidrazina

e che l'idrazone normale si formi per l'azione di questa base sulla γ-monossima.

III. *α-Benzildiossima e fenilidrazina.*

L'α-benzilmonossima, cui uno di noi ha attribuito (¹) la formola di struttura

```
     CH                                CH
HC ⁄ ╲ CH—N—OH   N—OH   HC ⁄ ╲ CH
 |     |        |       ||       |     |
HC ╲ ⁄ C  =  C ———— C ———— C ╲ ⁄ CH
     CH                                CH
```

fu preparata, secondo le indicazioni di Auwers e Meyer, per azione del cloridrato di idrossilammina sul benzile sciolto in alcool metilico. Si ebbo un prodotto fusibile a 236°.

Si riscaldò il miscuglio di gr. 5 di α-diossima (una molecola) con gr. 4,5 di fenilidrazina (due molecole) in bagno d'olio a 150-160° e si osservò un debole sviluppo di ammoniaca; il riscaldamento fu prolungato per parecchie ore. Trattando dopo il raffreddamento la massa amorfa e pastosa con alcool, si separò una polvere cristallina colorata leggermente in giallo, che fu filtrata, lavata con alcool su filtro e poi sciolta frazionatamente in molto alcool bollente. La prima porzione di un colore giallo pallido aveva tutte le proprietà del diidrazone del benzile, anche quella caratteristica di colorarsi in violetto con l'acido solforico concentrato; non si formò però che in piccolissima quantità. Le altre porzioni erano costituite da laminette bianche fusibili a 235-236°, che all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,2130 di sostanza diedero cc. 22,5 di azoto, misurati alla temperatura di 20° ed alla pressione di mm. 766.

In 100 parti:

Azoto 12,1

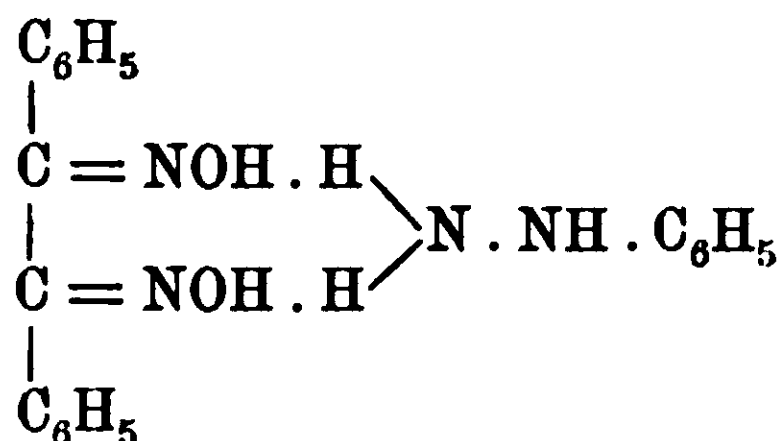
La formola di una diossima del benzile richiede per cento:

Azoto 11,7

(¹) Gazz. chim. ital., t. 21, I, 113.

La sostanza analizzata era dunque α-benzildiossima rimasta in grandissima parte inalterata, malgrado il prolungato riscaldamento a 150-160°.

L'α-benzildiossima riscaldata con un grande eccesso di fenilidrazina (2 gr. di ossima e 10 di base) per alcune ore a 170° si trasforma in β-benzildiossima che, addizionandosi con la fenilidrazina, fornisce il composto

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C = NOH.H \diagdown \\ | \qquad\qquad\qquad\quad N.NH.C_6H_5 \\ C = NOH.H \diagup \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

già conosciuto.

Per isolare questa sostanza si scioglie il prodotto liquido della reazione in etere, si aggiunge della ligroina, si elimina per filtrazione un po' di materia resinosa che precipita, si aggiunge al filtrato una nuova quantità di ligroina e si abbandona il liquido all' evaporazione spontanea. Si separa lentamente una sostanza in cristalli finissimi che lavati con etere e seccati fondono a 149°.

All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola del prodotto di addizione suindicata:

I. gr. 0,1334 di sostanza fornirono gr. 0,3364 di anidride carbonica e gr. 0,072 di di acqua.

II. gr. 0,2112 di sostanza diedero cc. 30 di azoto, misurati alla pressione di mm. 765 ed alla temperatura di 19°.

In 100 parti :

	calcolato		trovato	
			I.	II.
C_{20} =	240	68,96	68,76	—
H_{20} =	20	5,74	5,98	—
N_4 =	56	16,10	—	16,44
O_2 =	32	9,20	—	—
	348	100,00		

Questo prodotto di addizione trattato con acido cloridrico oppure con acido acetico diluito, si scinde anche a freddo nei suoi componenti, cioè in β-benzildiossima e fenilidrazina. Lo sdoppiamento fu effettuato trattando direttamente con detti acidi il prodotto della reazione fra l' α-benzildiossima e la fenilidrazina. Rimase indisciolta una sostanza resinosa che fu filtrata, seccata e poi sciolta nell'etere; alla soluzione eterea si aggiunse ligroina, e dopo alcuni giorni si ebbe un corpo cristallino che fu purificato cristallizzandolo dall' alcool bollente, dal quale si separò in aghi finissimi fusibili a 208°. Questo punto di fusione, la formazione del prodotto di addizione ed i seguenti risultati dall'analisi provano che la sostanza è β-benzildiossima.

I. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,5752 di anidride carbonica e gr. 0,1072 di acqua.

II. gr. 0,1432 di sostanza fornirono cc. 15,6 di azoto misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 761.

In 100 parti:

	calcolato per la benzildiossima		trovato I.	trovato II.
C_{14} =	168	70,00	70,23	—
H_{12} =	12	5,00	5,33	—
N_2 =	28	11,66	—	12,1
O_2 =	32	13,34	—	—
	240	100,00		

In seguito a questi risultati ci è sembrato inutile istituire altre esperienze sull' azione della fenilidrazina sulla β-diossima e sulla γ-diossima del benzile.

Palermo, Istituto chimico della R. Università, Giugno 1892.

Studj sul composti ossimmidici.

(VIII. *Comunicazione*)

SULLA STRUTTURA CHIMICA DELLE ALDOSSIME E DELLE CHETOSSIME ISOMERE;

di G. MINUNNI.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

Scopo principale di questa nota è quello di discutere le conseguenze che devonsi dedurre, relativamente alla costituzione chimica delle ossime isomere, dai risultati delle mie ricerche sperimentali sulla formazione del benzonitrile dall' α-benzaldossima e sul comportamento delle ossime del benzile con la fenilidrazina. Non mi riuscirà difficile dimostrare che l'ipotesi stereochimica di K. Auwers e V. Meyer e quella di Hantzsch e Werner sono in evidente contraddizione coi risultati *positivi* delle mie esperienze, e che, per il momento, l' unica teoria atta a spiegare in un modo generale e soddisfacente l'isomeria delle ossime è appunto quella strutturistica da me esposta circa due anni or sono.

Il primo tentativo ([1]) fatto dal signor Hantzsch per confutare questa teoria riuscì completamente infruttuoso. Nella nota ([2]), in cui risposi alla critica del signor Hantzsch, dimostrai che le sue obbiezioni erano del tutto prive di fondamento e che i risultati delle ricerche sulle ossime isomere alifatiche non solo non confutavano la mia teoria, ma venivano invece a confermarla, perchè da essa preveduti. La teoria che il signor Hantzsch era riuscito a confutare con tali ricerche, era puramente un frutto della sua immaginazione e non aveva nulla che vedere con quella da me esposta, come feci già rilevare nella nota succitata.

Dopo che avrò discusso i risultati delle mie esperienze, dimostrerò che la mia teoria è in pieno accordo anche coi principali fatti osservati in questi ultimi tempi da altri chimici nel campo delle ossime isomere.

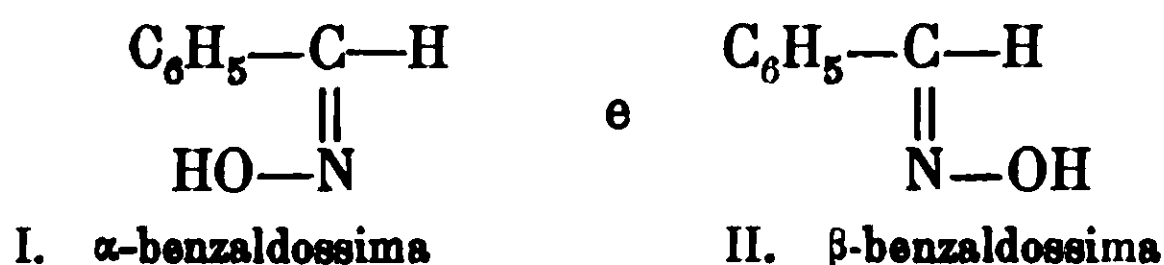
([1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXIV, 1192.

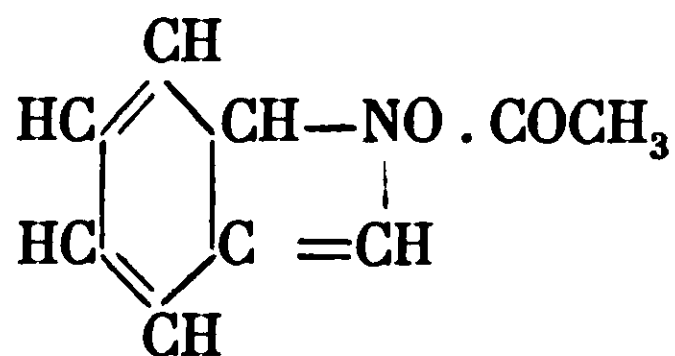
([2]) Gazz. chim. ital. XXI, II, 192.

Discuto anzitutto i risultati delle mie ricerche sull' azione dell' acido cloridrico gassoso sul derivato benzoilico e sul derivato acetilico dell' α-benzaldossima, perchè questi risultati sono d' importanza fondamentale per la questione dell' isomeria delle ossime.

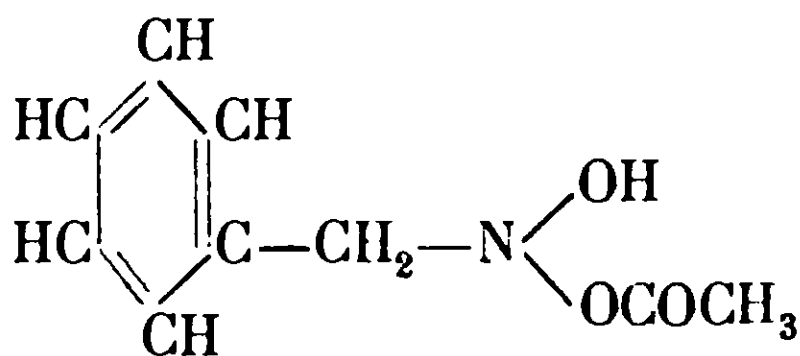
Alle due ossime dell' aldeide benzoica competerebbero secondo l'ipotesi di Hantzsch e Werner le configurazioni

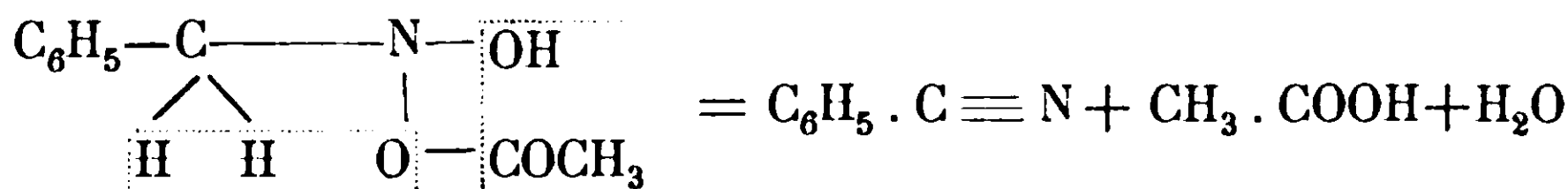
$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-OH \end{array}$$

I. α-benzaldossima II. β-benzaldossima

Basandosi sui risultati di ricerche ancora incomplete, questi chimici ammisero erroneamente che soltanto la β-benzaldossima fosse in grado di sdoppiarsi direttamente in benzonitrile ed acqua, e perciò le attribuirono la configurazione (II). Il signor Hantzsch affermò poi ripetutamente che l' esattezza di questa formola geometrica veniva dimostrata in modo assoluto dal fatto che il derivato acetilico dell' β-benzaldossima, a differenza di quello dell' α-ossima, si sdoppia in acido acetico e benzonitrile per l'azione dei carbonati alcalini. Io feci però osservare che questo fatto non poteva essere considerato come una prova assoluta della configurazione (H), perchè è possibile spiegarlo in modo assai soddisfacente anche in base alla formola di struttura

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH \\ HC\!\diagup\!\!\!\diagup\;\diagdown CH-NO\,.\,COCH_3 \\ \;\;|\qquad\;\; | \qquad\quad\; | \\ HC\diagdown\;\;\diagup C\;\;=CH \\ \quad\;\; CH \end{array}$$

se si tien conto della proprietà che hanno le β-ossime di trasformarsi in α-derivati anche per l'azione dei carbonati alcalini. Trattando l'acetil-β-benzaldossima coi carbonati, può cioè avvenire che, distrutto il nucleo laterale e rigeneratosi il nucleo benzolico normale, la valenza dell'atomo di carbonio della catena laterale, nonchè quella dell' atomo di azoto vengano saturate dagli elementi del-

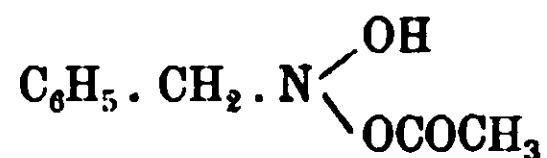
l'acqua prima di saturarsi scambievolmente. In tal modo si forma il composto intermedio

$$C_6H_5-CH_2-N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OCOCH_3\end{matrix}$$

che perdendo acido acetico e acqua, si trasforma in benzonitrile ([1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5-C & -N- & OH \\ H \quad H & O- & COCH_3 \end{matrix} = C_6H_5 . C \equiv N + CH_3 . COOH + H_2O$$

La possibilità che questo prodotto intermedio si formi a temperatura ordinaria per l' azione dei carbonati alcalini sui derivati acetilici delle α-ossime e che avvenga per conseguenza la trasformazione di queste in nitrili, è esclusa, perchè, contenendo le α-ossime un doppio legame fra l' atomo di azoto e l' atomo di carbonio della catena laterale, l' addizione degli elementi dell' acqua non si può effettuare.

Date però le condizioni opportune di esperienza anche le α-ossime possono sdoppiarsi direttamente in acqua e nitrili secondo

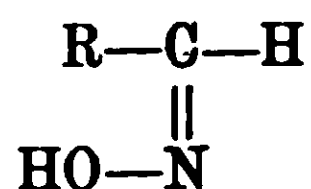
([1]) L'affermazione di Hantzsch (Berichte XXIV, 3514) che per spiegare la formazione dei nitrili dalle β-ossime io abbia bisogno di tre prodotti intermedi, è assolutamente falsa. Il corpo intermedio

$$C_6H_5 . CH_2 . N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OCOCH_3\end{matrix}$$

può fornire direttamente il nitrile per contemporaneo sdoppiamento di acqua ed acido acetico; oppure può avvenire che si sdoppi dapprima acido acetico formandosi il nitrosoderivato

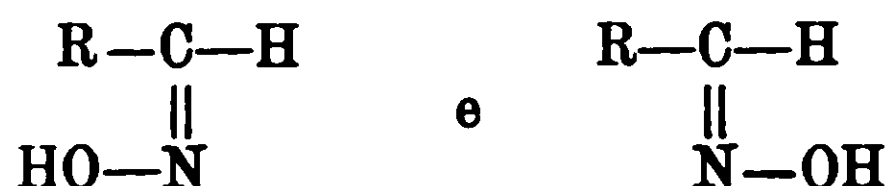
$$C_6H_5 . CH_2 . NO$$

o che questo, perdendo acqua, fornisca il nitrile. I prodotti intermedi che si possono formare sono perciò due e non già tre. — Il signor Hantzsch ha anche ammesso in numerosi casi la formazione di due corpi intermedi per spiegare certe reazioni.

la mia teoria. Una tale trasformazione sarebbe invece impossibile se alle α-ossime competesse realmente la configurazione generale

```
R—C—H
  ||
HO—N
```

Soltanto quando l' idrogeno e l' ossidrile si trovano in posizione corrispondente, scrive il signor Hantzsch [1], *è possibile lo sdoppiamento dell'acqua e la trasformazione dell'ossima in nitrile.*

Ne viene di conseguenza che per confutare sperimentalmente l' ipotesi stereochimica di Hantzsch e Werner, per provare cioè che alle aldossime non possono competere le configurazioni

```
 R—C—H          R—C—H
     ||     e       ||
HO—N              N—OH
```

basta effettuare la trasformazione diretta di un' α-ossima nel corrispondente nitrile in condizioni in cui questa ossima non può trasformarsi nell'isomero della β-serie.

In una precedente memoria ho dimostrato che i derivati benzoilico ed acetilico dell' α-benzaldossima si trasformano in benzonitrile e rispettivamente in acido benzoico ed in acido acetico per l' azione dell' acido cloridrico gassoso secco. Lo sdoppiamento ha luogo a temperatura ordinaria, anzi in una esperienza si riuscì a sdoppiare il derivato benzoilico con acido cloridrico gassoso operando a circa — 10°. In queste reazioni il benzonitrile si forma direttamente dai derivati dell' α-benzaldossima. La possibilità che questi corpi, prima di reagire, si trasformino in derivati della β-ossima, è esclusa in modo assoluto, perchè si opera non solo a bassa temperatura, ma anche in presenza di acido cloridrico, che ha, come è noto, la proprietà di trasformare i derivati acetilici e benzoilici delle β-ossime in quelli delle α-ossime. Così trattando la β-benzaldossima con cloruro di benzoile, oppure con cloruro di acetile si ottengono i derivati dell'α-benzaldossima; trattando con acido cloridrico gassoso l'acetil-β-benzaldossima già formata (otte-

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXIII, 26.

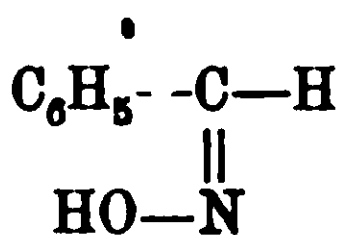
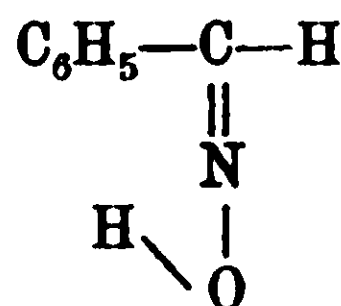
nuta con anidride acetica), avviene istantaneamente la trasformazione in acetil-α-benzaldossima.

I fatti da me osservati provano dunque in modo evidente:

1° che date le condizioni opportune di esperienza anche le α-ossime possono trasformarsi direttamente e facilmente in nitrili;

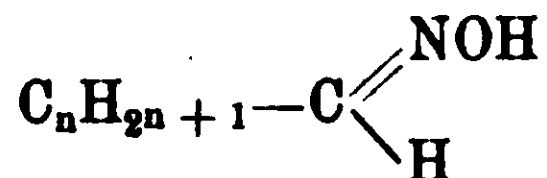
2° che la trasformazione del nitrile non può servire di base per determinare la posizione geometrica degli atomi nelle molecole delle ossime isomere;

3° che all'α-benzaldossima non possono in nessun modo competere le configurazioni

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ HO-N \end{array} \quad \text{e} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N \\ H\diagdown | \\ O \end{array}$$

(Hantzsch e Werner) (Auwers e V. Meyer)

perchè, secondo queste formole geometriche, l'α-ossima non dovrebbe trasformarsi direttamente in benzonitrile, mentre che invece la trasformazione avviene, come ho già mostrato, con facilità ed a temperatura ordinaria;

4° che per quanto riguarda la trasformazione in nitrili non esiste nessuna differenza essenziale fra le ossime sature della serie grassa e le α-aldossime aromatiche, e che per conseguenza nessun fatto c'impedisce di ammettere che anche le ossime alifatiche siano costituite secondo lo schema generale

$$C_nH_{2n+1}-C\begin{array}{l} \diagup NOH \\ \diagdown H \end{array}$$

Il fatto che queste ossime subiscono la trasformazione in nitrili più facilmente dell' α-benzaldossima, non deve arrecar meraviglia, dappoichè è noto che in numerose reazioni le sostanze alifatiche reagiscono con maggiore energia di quelle corrispondenti della serie aromatica.

I due tentativi fatti da Hantzsch e Werner ed Auwers e Meyer per interpretare l' isomeria delle ossime con fermole geometriche devono dunque considerarsi come completamente falliti. Molte altre

obbiezioni si potrebbero fare ancora a queste formolo cosidette stereochimiche, ma, dopo la confutazione fattane in base ai risultati delle mie esperienze, un' ulteriore discussione su questo campo è completamente inutile.

In una precedente comunicazione ho descritto alcune esperienze sulle ossime del benzile eseguite insieme al signor Ortoleva, ed ho dimostrato che l'α-benzilmonossima e la γ-benzilmonossima si trasformano per l' azione della fenilidrazina nel diidrazone normale del benzile, mentre che l'α-benzildiossima si trasforma in grandissima parte in β-diossima e non fornisce che tracce di diidrazone. Prima di discutere le conseguenze che si possono dedurre da questi fatti relativamente alla struttura delle ossime del benzile in generale, è necessario accennare brevemente le interessanti pubblicazioni di Claus (1) sulle ossime aromatiche.

Dopo d'avere discusso la questione dell'isomeria di queste sostanze Claus è pervenuto nell' ultima memoria, pubblicata poche settimane or sono, alla conclusione che in base al principio fondamentale della mia teoria strutturistica è possibile dare una spiegazione chiara, semplice e naturale dei casi d' isomeria che presentano le ossime e delle proprietà chimiche di questi corpi. Contrariamente a quanto hanno affermato ripetutamente altri chimici, Claus nega per conseguenza la necessità di ricorrere ad ipotesi stereochimiche per spiegare i fatti noti riguardanti le isomerie in questione.

Nel mio primo lavoro (2) sulle ossime isomere pubblicato circa due anni or sono, io pervenni alla stessa conclusione. Tutti i lavori eseguiti in questi ultimi tempi da diversi chimici hanno pienamente confermato l'esattezza delle mie vedute, mentre lo stesso non può dirsi per le ipotesi cosidette stereochimiche, con cui si tentò di spiegare i casi d'isomeria dei composti ossimmidici.

Per evitare possibili malintesi mi sembra opportuno far rilevare anche l' accordo completo che esiste fra le vedute di Claus e le mie relativamente all' importanza che nello stato attuale della scienza devesi attribuire alle concezioni stereochimiche.

(1) Journal f. prakt. Chemie, t. **44**, pag. 312; t. **45**, pag. 1, 377, 556.
(2) Gazz. chim. ital. t. **21**, I, 113.

Conformemente a quanto scrissi circa un anno fa, rispondendo al signor Hantzsch, il quale mi accusava di essere un avversario della stereochimica in generale, Claus, in un suo recente lavoro ([1]), ammette pienamente la necessità di ricorrere a concetti geometrici per darci ragione di certi fenomeni; ma osserva che per l' applicazione di questi concetti è di grande importanza distinguere se essi devono servire a spiegare fenomeni puramente fisici o se devono costituire anche il fondamento per interpretare le isomerie di sostanze che differiscono nelle proprietà chimiche più spiccate. Certo oggidì nessun chimico rinunzierebbe ad esempio all'interpretazione geometrica dell' esistenza di certi corpi in diverse modificazioni ottiche, quantunque anche in questo campo così limitato i fatti finora noti non corrispondano pienamente alle previsioni della teoria.

Ammesso però il principio fondamentale dell' odierna teoria sul concatenamento degli atomi, come si è svolto negli ultimi tre decenni, è evidente che nell'applicare i concetti geometrici non si può uscire dal campo dei fenomeni fisici, non si può cioè ammettere che sostanze isomeriche aventi proprietà chimiche diverse abbiano la stessa costituzione atomica e che la loro isomeria sia dovuta esclusivamente alla diversa posizione degli atomi nello spazio.

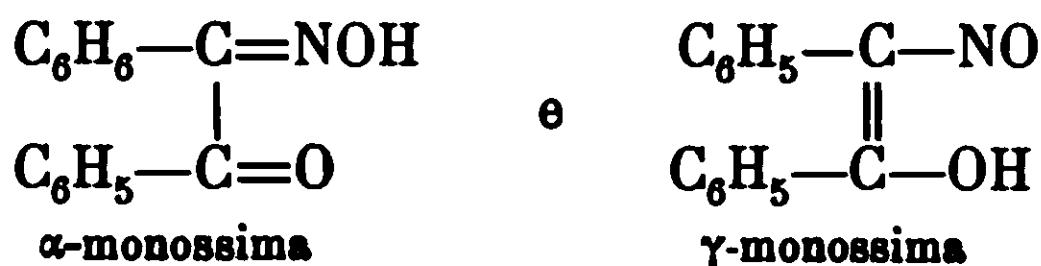
Anche nell'interpretazione di molti fatti io mi trovo d' accordo con Claus, e solo per quanto riguarda la struttura delle ossime del benzile le mie idee si differenziano essenzialmente da quelle dell'illustre chimico.

Dopo di aver fatto rilevare come i risultati delle esperienze finora eseguite non siano sufficienti a dimostrare l'identica struttura delle ossime isomere del benzile, e come le ipotesi stereochimiche di Hantzsch e Werner e di V. Meyer non siano in grado di spiegare in modo soddisfacente molte proprietà e trasformazioni di detti corpi, Claus dimostra che queste ipotesi non sono per nulla necessarie per interpretare le isomerie in questione.

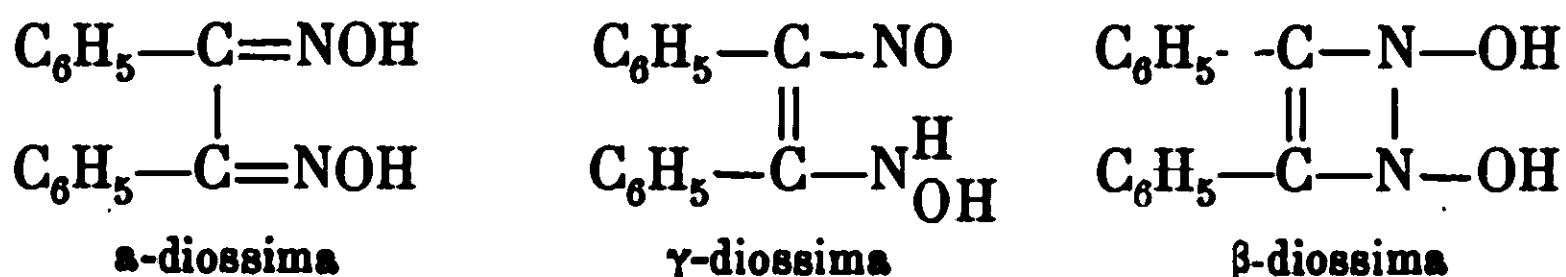
Alle due sostanze che si formano nell'azione dell'idrossilammina

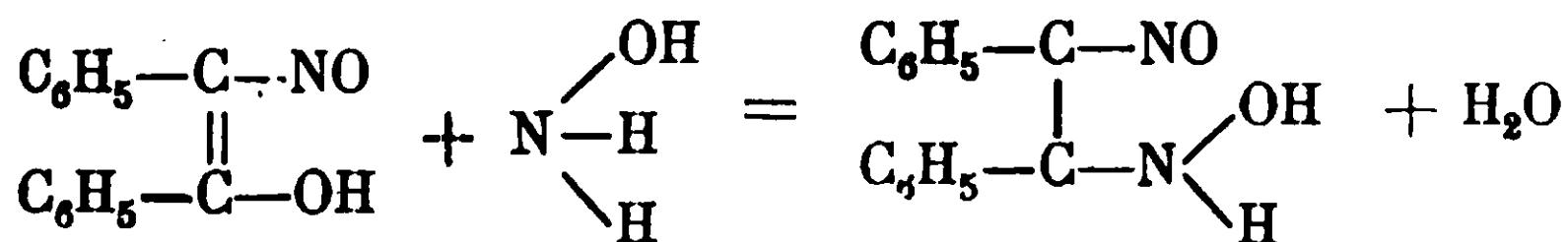
([1]) Journal f. prakt. t. 45, 12.

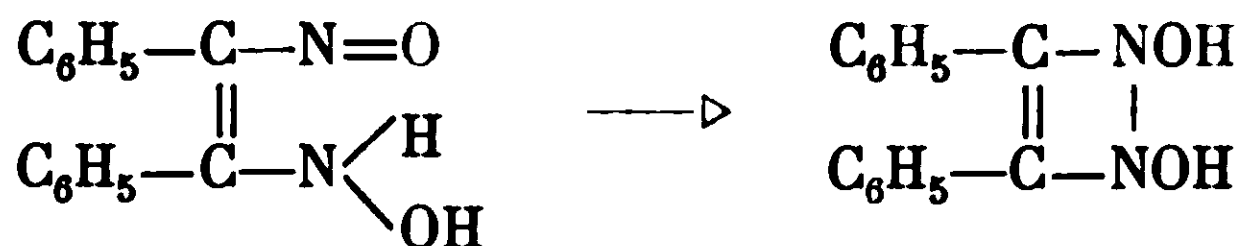
sul benzile per eliminazione di una molecola d'acqua, Claus attribuisce le formolo di struttura seguenti :

$$\begin{array}{c} C_6H_6—C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5—C{=}O \\ \alpha\text{-monossima} \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} C_6H_5—C—NO \\ \| \\ C_6H_5—C—OH \\ \gamma\text{-monossima} \end{array}$$

Egli considera perciò il γ-derivato non come una vera ossima del benzile, ma oome il nitrosoossistilbene.

Alle diossime del benzile competono, secondo Claus, queste formolo di costituzione :

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C{=}NOH \\ | \\ C_6H_5—C{=}NOH \\ \text{a-diossima} \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5—C—NO \\ \| \\ C_6H_5—C—N{<}^{H}_{OH} \\ \gamma\text{-diossima} \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5—C—N—OH \\ \| \quad | \\ C_6H_5—C—N—OH \\ \beta\text{-diossima} \end{array}$$

L'α-diossima si formerebbe dall'α-monossima per semplice sostituzione dell'ossigeno chetonico col gruppo ossimmidico; la γ-diossima, che in base alla formola di Claus potrebbe essere considerata anche come una nitrosoossiammide dello stilbene, si formerebbe dalla γ-monossima in virtù dell'equazione

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C—NO \\ \| \\ C_6H_5—C—OH \end{array} + N{\begin{array}{l} / OH \\ —H \\ \backslash H \end{array}} = \begin{array}{c} C_6H_5—C—NO \\ | \\ C_6H_5—C—N{<}^{OH}_{H} \end{array} + H_2O$$

Anche la trasformazione della γ-diossima in β-diossima si può facilmente interpretare ammettendo che per trasposizione molecolare, cioè in questo caso per spostamento di un atomo d'idrogeno, i due gruppi nitroso ed ossimmidico si trasformino in due gruppi ossimmidici :

$$\begin{array}{c} C_6H_5—C—N{=}O \\ \| \\ C_6H_5—C—N{<}^{H}_{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5—C—NOH \\ \| \quad | \\ C_6H_5—C—NOH \end{array}$$

Io ammetto pienamente che tutti i fatti noti all'epoca in cui

Claus pubblicò i suoi lavori sulle ossime del benzile, si possano interpretare anche con le sue formolo di struttura, e che i tentativi fatti da Auwers e Meyer e da Hantzsch per confutare queste formolo debbano considerarsi come completamente falliti.

Per ragioni di brevità io non posso seguire passo passo l'interessante discussione provocata dalle pubblicazioni di Claus, solo credo opportuno esaminare rapidamente i fatti che secondo Auwers e V. Meyer ([1]) dimostrano l'identica struttura delle ossime del benzile, dappoichè è chiaro che questi chimici, nell'accennarli, si proponevano di confutare non solamente le formolo di costituzione di Claus, ma anche la mia teoria strutturistica.

Per quanto riguarda le monossime del benzile la loro identica struttura risulta, secondo Auwers e Meyer, dai seguenti fatti:

1° Le due sostanze si sciolgono con eguale facilità e con colorazione gialla negli alcali diluiti.

2° I sali alcalini dei due corpi sono poco solubili negli alcali concentrati.

3° Le due ossime possono essere metilate e benzilate, e reagiscono coi cloruri acidi con eguale facilità.

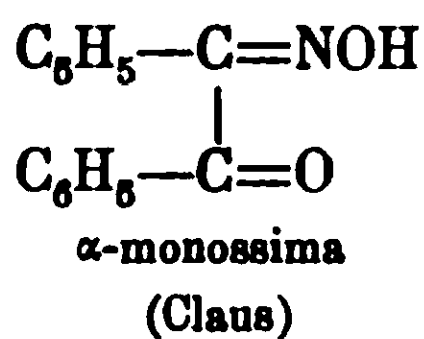
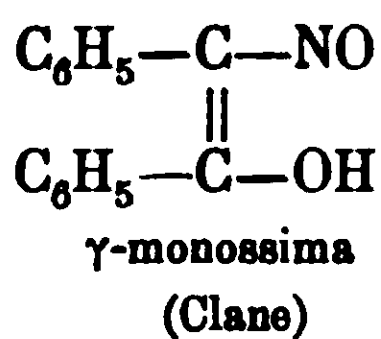
4° I derivati acetilici dei due corpi, trattati nello stesso modo, rigenerano le ossime.

5° Le due ossime si formano e si decompongono in modo affatto identico.

Pare, osserva Claus ([2]), che Auwers e Meyer, basandosi esclusivamente sui fatti suindicati, abbiano voluto deliberatamente render facile ai loro avversari la confutazione della loro ipotesi stereochimica.

Infatti, è egli assolutamente necessario attribuire la stessa formola di struttura alle due monossime, solo perchè nelle reazioni suindicate si comportano nello stesso modo? Le formole di struttura

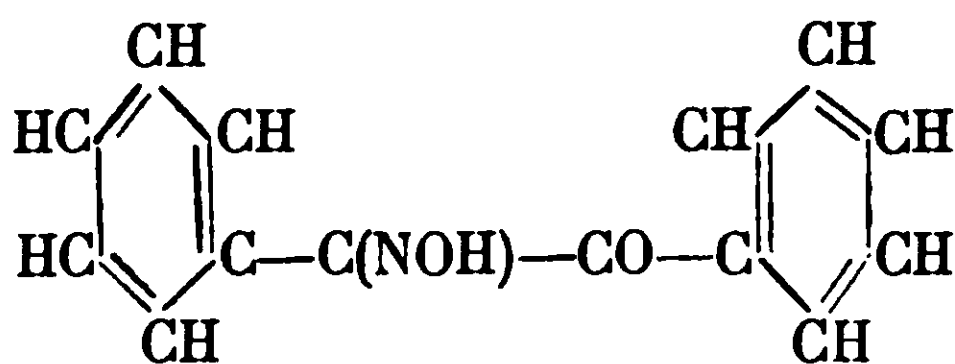
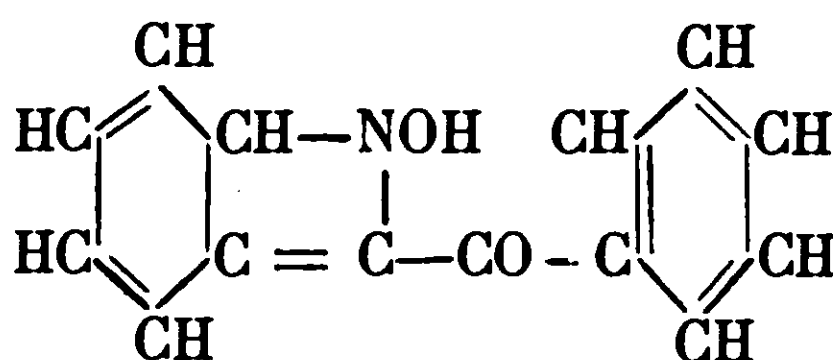
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} C_6H_5-C-NO \\ \| \\ C_6H_5-C-OH \end{array} & \qquad & \begin{array}{c} C_6H_5-C=NOH \\ | \\ C_6H_5-C=O \end{array} \end{array}$$

γ-monossima (Clane) α-monossima (Claus)

([1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXIV, 3267.
([2]) Journal f. prakt. Chem. t. 45, 8.

ed in special modo le seguenti :

```
       CH                          CH
   HC//  \CH                  CH/  \\CH
     |    ||                    ||    |
   HC\\  /C—C(NOH)—CO—C\  //CH
       CH                          CH
```

γ-monossima
(Minnnni)

```
       CH                          CH
   HC//  \CH—NOH       CH/  \\CH
     |    |        |         ||    |
   HC\\  /C = C—CO - C\  //CH
       CH                          CH
```

α-monossima
(Minunni)

non danno anche ragione dell' identico comportamento delle due ossime cogli alcali, coi cloruri e joduri alcoolici e coi cloruri acidi?

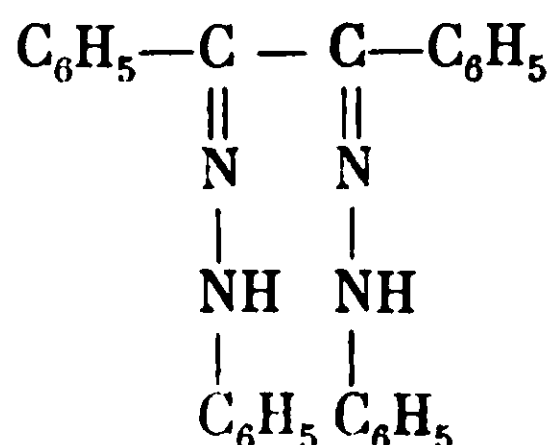
L'affermazione di Auwers e Meyer che le due monossime si formino in modo identico, non è esatta, dappoichè è noto che, mutando le condizioni dell'esperienza ed operando a diverse temperature, si forma or l'uno or l'altro dei due isomeri. Ma anche se l'affermazione di Auwers e Meyer fosse esatta, potremmo noi considerare l'identico modo di formazione e di decomposizione delle due sostanze come una prova dell'identità della loro struttura? Non sono forse note numerose reazioni, in cui, in condizioni di esperienza identiche, si formano due ed anche più isomeri a struttura diversa che trattate nello stesso modo si decompongono nello stosso senso e forniscono gli stessi prodotti?

In base alia formola

$$C_6H_5—C(NO) = C(OH)--C_6H_5$$

attribuita da Claus alla γ-benzilmonossima ò però impossibile in-

terpretare in modo facile e chiaro la trasformazione di questo corpo nel diidrazone normale del benzile

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C & - & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N & & N \\ | & & | \\ NH & & NH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & C_6H_5 \end{array}$$

La reazione avviene, come ho dimostrato nella precedente comunicazione, per riscaldamento diretto della γ-ossima con fenilidrazina libera a 110-112°. La possibilità che questa ossima, prima di reagire, si trasformi nell' α-derivato, cui secondo Claus compete la formola

$$C_6H_5-C(NOH)-CO-C_6H_5$$

è assolutamente esclusa, perchè la γ-ossima è più stabile del suo isomero e si forma anzi da questo per azione del calore, mentre che la trasformazione inversa non avviene in nessun caso.

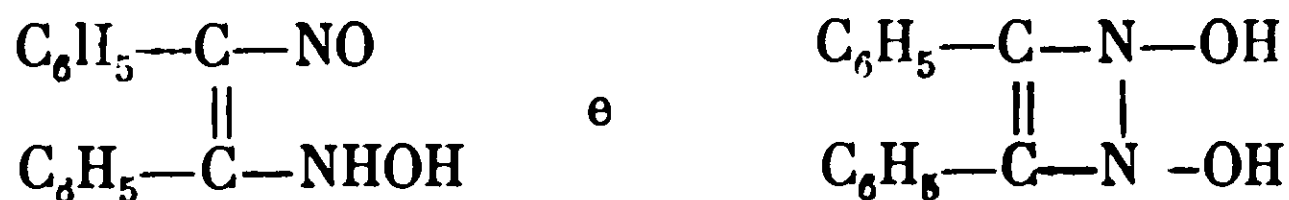
Inoltre è noto che i nitrosoderivati reagiscono in tutt'altro senso ed in modo molto complesso con la fenilidrazina.

La formazione del diidrazone del benzile dalla γ-monossima prova perciò in modo abbastanza evidente :

1° che alla γ-monossima non può competere la formola di costituzione

$$C_6H_5-C(NO)=C(OH)-C_6H_5$$

2° che la γ-diossima e la β-diossima del benzile non possono essere costituite rispettivamente secondo le formole

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-NO \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5-C-NHOH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C-N-OH \\ \qquad\quad \| \quad | \\ C_6H_5-C-N-OH \end{array}$$

perchè queste formole furono dedotte da Claus non da fatti sperimentali, ma unicamente dalla formola precedente che egli aveva attribuito alla γ-monossima e che è stata ora riconosciuta come erronea;

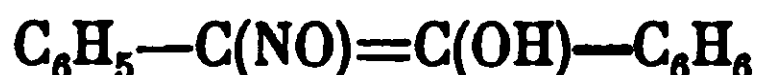
3° che la formola

$$C_6H_5—C(NOH)—CO—C_6H_5$$

spetta alla γ-monossima e non già, come aveva ammesso Claus, all'α-monossima.

Nella prima comunicazione sui composti ossimmidici [1] io ho già indicato quali formole di struttura competono alle tre diossime del benzile; queste formule furono dedotte, come sempre, dalla diversa stabilità degli isomeri; al composto più stabile fu assegnata la struttura normale con nucleo benzolico simmetrico in base all'intima relazione che oggidì si ammette generalmente fra la stabilità e la simmetria delle molecole [2].

Io spero che anche il Prof. Claus riconoscerà l' impossibilità di interpretare la trasformazione della γ-benzilmonossima nel diidraaone del benzile in base alla formola

$$C_6H_5—C(NO)=C(OH)—C_6H_6$$

e che per conseguenza accetterà le formole di struttura da me assegnate alle monossime ed alle diossime del benzile, come ha già accettato e così energicamente difeso il principio fondamentale della mia teoria.

Claus [3] riconosce del resto apertamente che lo scopo principale delle sue pubblicazioni non era quello di esporre e di difendere una nuova teoria sulla struttura dalle ossime isomere, bensì quello di rendere ancor più viva la lotta critica contro le ipotesi della cosidetta stereoisomeria delle ossime. Claus avrebbe potuto però raggiungere quest' ultimo scopo anche adottando le formole di struttura che io avevo proposto per le ossime del benzile e che spiegano assai bene tutti i fatti noti; ma molto probabilmente

(1) Gazz. chim. ital. t. **21**, 113.

(2) In alenni casi le differenze di stabilità non sono così spiccate da poter esser prese come base sienra per decidere a quale delle dne ossime competa la formola di struttura normale. Le ricerche future sul comportamento delle ossime isomero coi diversi reagenti forniranno, senza dubbio, gli elementi necessari per risolvere definitivamente questo problema.

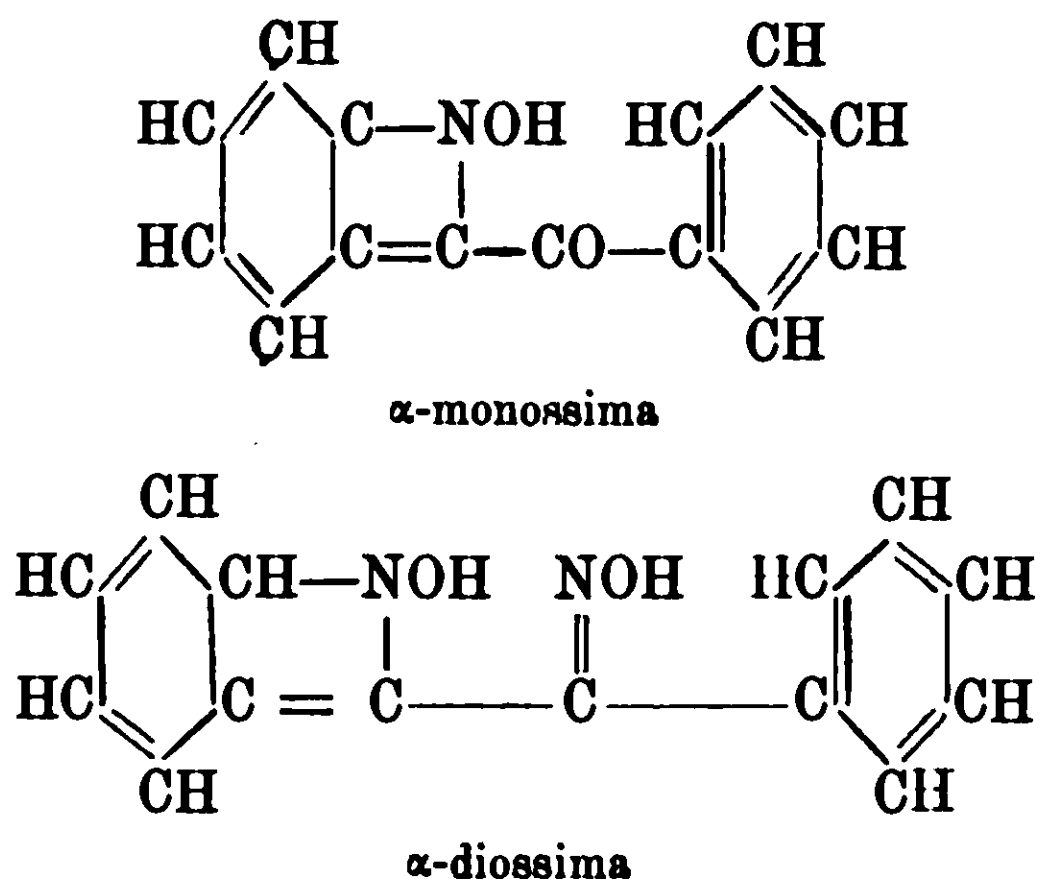
(3) Journal f. prakt. Chem. t. **45**, 11.

all' epoca in cui incominciò ad occuparsi dell' isomeria di questi corpi, egli non conosceva ancora la nuova teoria strutturistica che io avevo esposto alcuni mesi prima.

La trasformazione dell' α-monossima del benzile nell' α-diossima per l'azione dell' idrossilammina si spiega facilmente in base alle formolo di struttura ,

```
     CH                   CH
HC//  \C—NOH      HC/  \\CH
 |     |   |        ||    |
HC\\  /C=C—CO—C\\  //CH
     CH                   CH
```

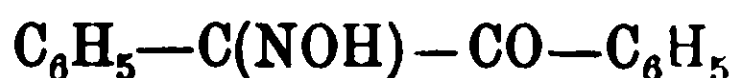
α-monossima

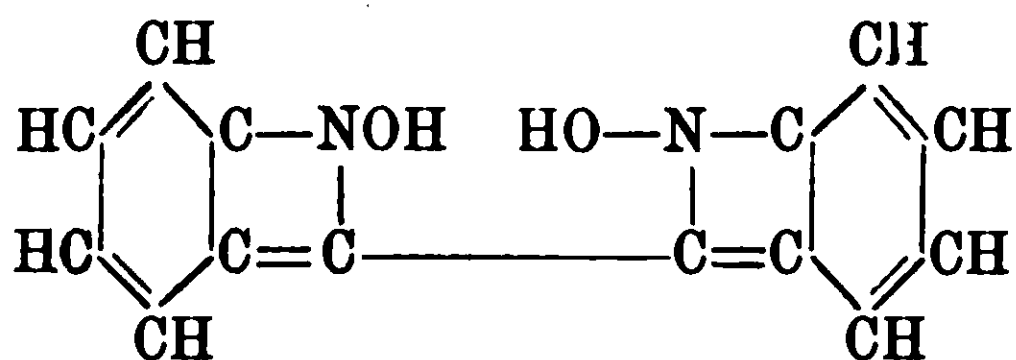
```
     CH                                  CH
HC//  \CH—NOH      NOH      HC/  \\CH
 |      |     |        ||        ||     |
HC\\  /C  =  C———C————C\   //CH
     CH                                  CH
```

α-diossima

Anche l' interpretazione del fatto che la γ-monossima stabile si trasforma per l'azione dell'idrossilammina nella più instabile delle tre diossime, non offre nessuna difficoltà, se si ammette che dalla γ-monossima

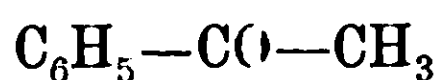
$$C_6H_5—C(NOH)-CO—C_6H_5$$

si formi dapprima la β-diossima

$$C_6H_5—C(NOH)—C(NOH)—C_6H_5$$

e che questa in una seconda fase per trasposizione molecolare, provocata dalle condizioni speciali dell'esperienza, si trasformi allo stato nascente nella γ-diossima instabile .

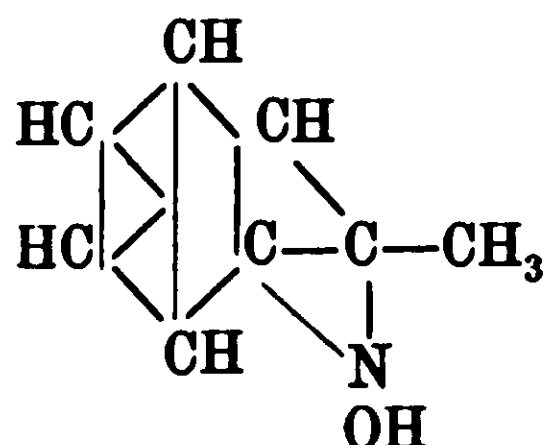
```
     CH                                      CH
HC//  \C—NOH      HO—N—C/  \\CH
 |      |    |               |    |       |
HC\\  /C=C——————C=C\   //CH
     CH                                      CH
```

Anche per quanto riguarda la struttura delle ossime dei monochetoni aromatici ed il processo di trasformazione di queste ossime in anilidi esistono fra le vedute di Claus e le mie delle differenze, alle quali non si deve però attribuire grande importanza, perchè le due interpretazioni della reazione di Beckmann, date da Claus e da me, sono di natura affatto ipotetica per mancanza di dati sperimentali sufficienti. Io credo che nello stato attuale delle nostre conoscenze non si possa prendere la reazione di Beckmann come base sicura per determinare la struttura delle chetossime aromatiche, e che si debba soltanto tentare d'interpretare questa reazione in base a formolo di costituzione dedotte da altri fatti e da reazioni meglio chiarite.

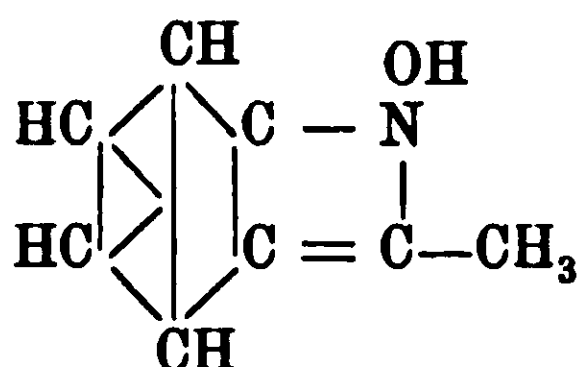
È noto che di alcune chetossime aromatiche si conoscono due modificazioni, che nella trasposizione di Beckmann si trasformano in due anilidi differenti. Le ossime dei chetoni misti, i quali come l'acetofenone

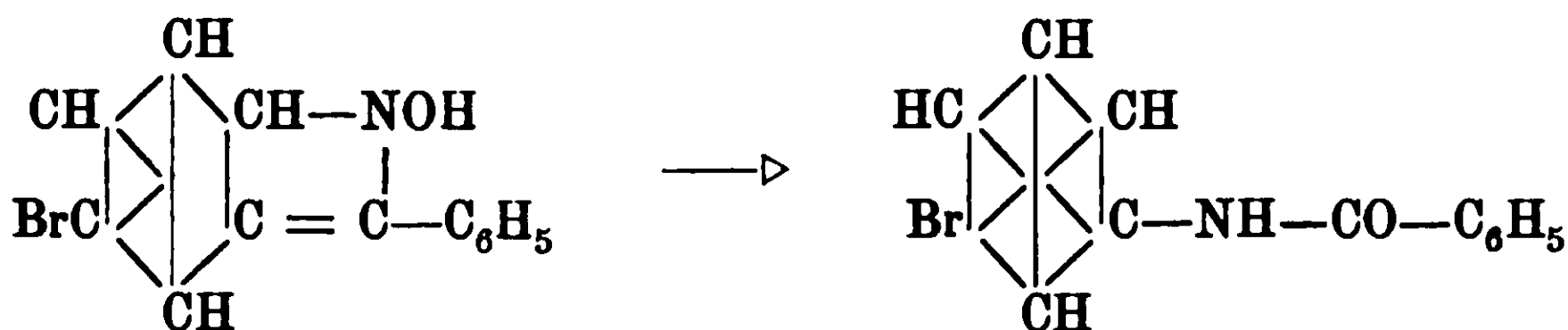
$$C_6H_5—CO—CH_3$$

contengono un radicale alifatico unito al carbonile, esistono invece in una sola modificazione, e si trasformano sempre nello stesso senso fornendo anilidi degli acidi grassi, in cui il radicale alifatico è unito al carbonile, mentre che il radicale aromatico è invece unito all'azoto del gruppo immidico. In base a questo fatto Claus ammette che anche nelle chetossime il radicale aromatico si trovi unito direttamente all'azoto del gruppo ossimmidico, e fa rilevare che questa ipotesi spiegherebbe anche perchè le sole ossime che contengono due radicali aromatici diversi esistono in due modificazioni e si trasformano in due anilidi differenti.

Secondo il principio fondamentale della mia teoria Claus ammette dunque che nella formazione delle ossime avvenga una trasposizione in seguito alla rottura del doppio legame fra carbonio ed azoto e di un doppio legame fra due atomi di carbonio del nucleo benzolico (oppure di un cosidetto legame centrale secondo le idee di Claus sulla struttura del nucleo benzolico). La trasposizione molecolare avviene secondo Claus nel senso che l' azoto del gruppo (NOH) si unisce allo stesso atomo di carbonio del nucleo benzolico cui è unito il carbonio del carbonile; io ammetto

invece che l'atomo di azoto si unisca ad un atomo di carbonio del nucleo diverso da quello cui è unito il carbonio del gruppo carbonilico. Così ad una delle ossime dell'acetofenone compete, secondo Claus, la formola di struttura

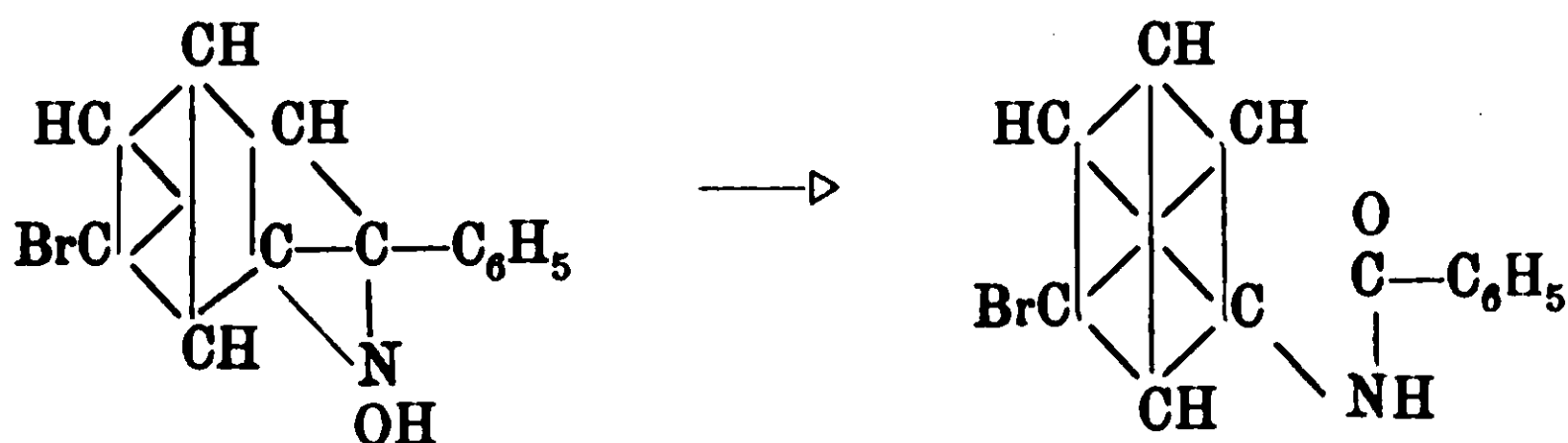
```
          CH
    HC /|\ CH
      |\ |  |  \
    HC|/ |  |C—C—CH3
       \|/   \  |
        CH     \N
                OH
```

secondo la mia interpretazione invece la formola (1)

```
        CH      OH
   HC /|\C  —  N
     |\ | |     |
   HC|/ | |C = C—CH3
      \|/
       CH
```

Claus crede che applicando la mia teoria nel modo da lui proposto riesca più facile spiegare la formazione delle anilidi da quelle ossime che contengono il fenile sostituito. Le esperienze eseguite finora provano che nelle anilidi che si ottengono da queste ossime l'atomo di azoto si trova sempre unito allo stesso atomo di carbonio del nucleo che prima, nel chetone, era unito direttamente al carbonio del carbonile; così ad esempio l'ossima del m-bromobenzofenone fornisce la benzoil-m-bromoanilide. Per spiegare questo fatto secondo la formola da me proposta bisogna ammettere il passaggio dell' atomo dell' azoto dalla posizione para rispetto al bromo al posto meta, come è espresso dalle formolo seguenti :

```
       CH                                     CH
  CH /|\CH—NOH                          HC /|\ CH
    |\ | |     |          ——▷             |\ |/ |
 BrC|/ | |C = C—C6H5                   Br|/ |\ C—NH—CO—C6H5
     \|/                                   \|/
      CH                                    CH
```

(1) Nel discutere la struttura delle ossime dei monochetoni aromatici ho creduto opportuno impiegare la cosidetta formola diagonale proposta dal Claus

Questo passaggio dell' atomo dell' azoto è però, secondo Claus, assai improbabile, perchè *in contraddizione con le conoscenze sulle regole di orientazione.*

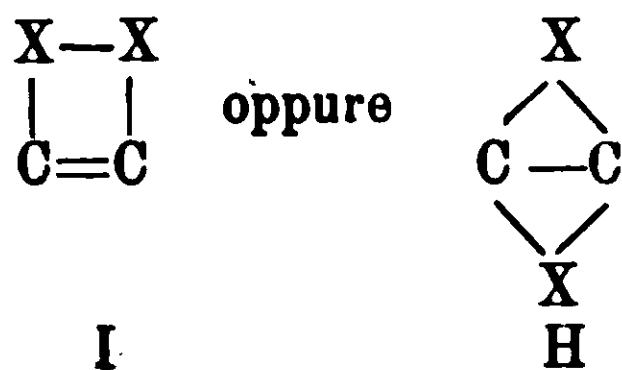
In base alla formola attribuita da Claus all'ossima in questione la reazione può essere invece interpretata senza ricorrere ad una trasposizione dell'azoto come risulta dallo schema seguente:

```
        CH                                    CH
   HC /|\ CH                             HC /|\ CH
     |\ | \                                |\|/|        O
 BrC |/ | C—C—C6H5        ——▷          BrC |/|\|C     C—C6H5
     \ /  \ |                              \|/   \     |
      CH    N                               CH    \  NH
            OH
```

Prima di rispondere all' obbiezione di Claus devo osservare che le formolo da lui proposte per le chetossime aromatiche non sono per me una novità; esse furono prese in considerazione circa due anni or sono, quando incominciai ad occuparmi dell'isomeria delie ossime.

Riconosciuta l' influenza che i doppi legami sono in grado di esercitare sui fenomeni d'isomeria ed ammesso il principio che una sostanza organica contenente la catena

$$X = C—C = X$$

può trasformarsi, in seguito alla rottura dei due doppi legami, in un isomero avente una struttura diversa, io pervenni naturalmente al risultato che il prodotto della trasposizione molecolare doveva contenere uno dei due nuclei seguenti:

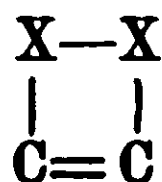
```
 X—X                   X
 |  |     oppure      / \
 C=C                 C —C
                      \ /
                       X
  I                    II
```

per il benzolo, e ciò per render più chiara la differenza fra le vedute dell'illustre chimico e le mie. Ho impiegato finora lo schema di Kekulé, perchè è quello comunente usato e non già perchè rigetto lo schema di Claus.

nei quali si può trasformare la catena X = C—C = X per diversa distribuzione delle valenze.

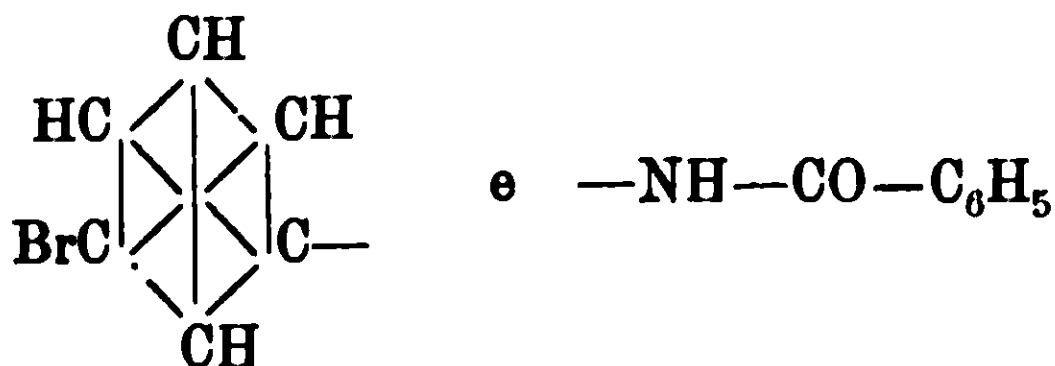
Se si ammette che nella trasformazione delle ossime normali in composti isomeri si formi il primo di questi nuclei, è possibile spiegare in base alla mia teoria anche i casi d'isomeria degli acidi fumarico e maleico, degli acidi crotonici, degli acidi citraconico e mesaconico ecc.. Ammettendo invece che la trasposizione si verifichi nel senso indicato dal nucleo (II), la teoria non è applicabile alle isomerie di questi corpi, perchè è assai improbabile, come esporrò in un' altra comunicazione, che l' acido fumarico o l'acido maleico oppure uno degli acidi crotonici contengano il nucleo

```
   X
  / \
 C — C
  \ /
   X
```

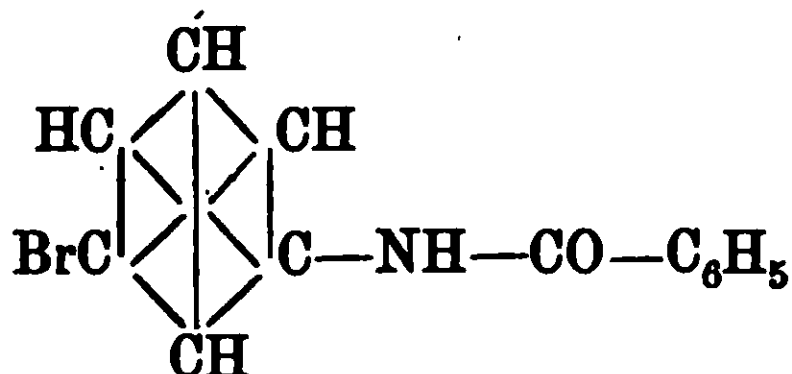
In base al principio che un'ipotesi è tanto più probabile quanto maggiore è il numero dei fatti che essa spiega, io ammisi nelle ossime il nucleo

```
X—X
|  |
C=C
```

e solo per ragioni di brevità non discussi nella prima comunicazione le formolo di struttura che Claus preferisce e che io considerai allora e considero anche oggi non come assolutamente erronee, ma soltanto come meno probabili.

In una precedente comunicazione ([1]) mostrai che in base alle formolo da me proposte è assai facile interpretare la reazione di Beckmann anche quando le chetossime contengono un fenile sostituito. Per esempio nella trasformazione dell' ossima del m-bromobenzofenone io ammetto che distrutto il nucleo laterale dell'ossima, si formino i due gruppi

```
        CH
  HC  /|\  CH
     |\|/|
 BrC |/|\| C—        e  —NH—CO—C6H5
      \|/
       CH
```

([1]) Gazz. chim. ital. t. 21, 192.

in seguito ad una trasposizione delle valenze nel nucleo benzolico asimmetrico ed al passaggio dell' atomo di ossigeno dall' azoto al carbonio della catena laterale, e che per unione di questi due gruppi mediante la valenza libera si formi senz' altro la benzoil-m-bromoanilide

$$\begin{array}{c} CH \\ HC \quad\quad CH \\ BrC \quad\quad C—NH—CO—C_6H_5 \\ CH \end{array}$$

È evidente che ammessa questa interpretazione, la presenza del bromo nel fenile non può esercitare nessuna influenza sull' andamento della trasposizione. Infatti l'unione dei due gruppi (C_6H_4Br—) ed (—NH—CO—C_6H_5) non può effettuarsi che in un solo senso: l'atomo di azoto deve necessariamente unirsi all'atomo di carbonio che si trova in posizione meta rispetto al bromo, perchè è questo il solo atomo del nucleo che dispone di una valenza libera.

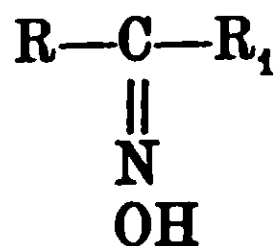
La mia interpretazione non è, nè può essere in contraddizione con le regole di orientazione, cui ha accennato Claus, perchè queste regole riguardano esclusivamente i fenomeni di sostituzione. Io credo perciò che l'obbiezione di Claus si basi sopra un malinteso.

In un precedente lavoro esposi in qual modo si può interpretare la formazione delle anilidi da quelle chetossime aromatiche che esistono in due modificazioni.

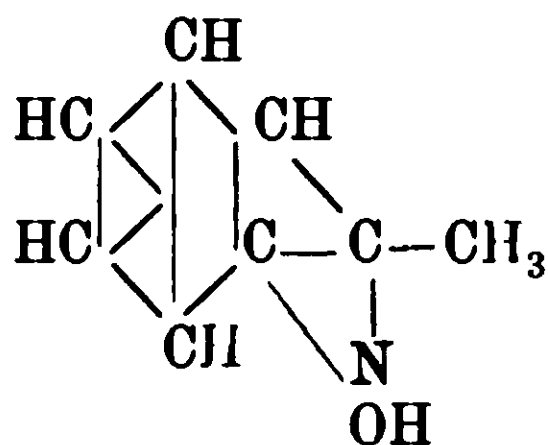
Claus ammette che alle ossime dei monochetoni dalla formola

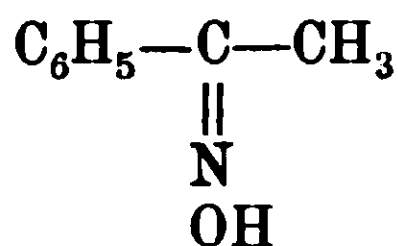
$$R—CO—R_1$$

in cui R_1 rappresenta un radicale alifatico, non competa la struttura normale espressa dalla formola generale

$$\begin{array}{c} R—C—R_1 \\ \| \\ N \\ OH \end{array}$$

bensì una formola analoga a quella della β-benzaldossima; egli

ammette perciò in dette ossime il nucleo laterale. Così all'ossima dell' acetofenone, che esiste, come tutte le ossime appartenenti a questo gruppo, in una sola modificazione, spetta, secondo Claus, la formola di struttura

```
           CH
     HC /|\ CH
       |\ |  |  \
     HC|/ |  |C—C—CH3
        \ | /  \  |
         CH     \ N
                  OH
```

e non già la formola di struttura normale

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-CH_3 \\ \| \\ N \\ OH \end{array}$$

Le ossime dei chetoni aromatici misti contenenti il gruppo (= C = NOH), se esistono, saranno, secondo Claus, meno stabili di quelle contenenti il nucleo laterale.

Io considero questa ipotesi di Claus come pochissimo probabile. Essa è in ogni caso in contraddizione con le nostre conoscenze sulla relazione fra la stabilità delle sostanze e la simmetria delle loro molecole. In base a questa relazione, oggi generalmente ammessa, deve considerarsi come poco stabile una sostanza contenente un nucleo benzolico asimmetrico relativamente alla distribuzione delle valenze, come è appunto quello espresso dallo schema

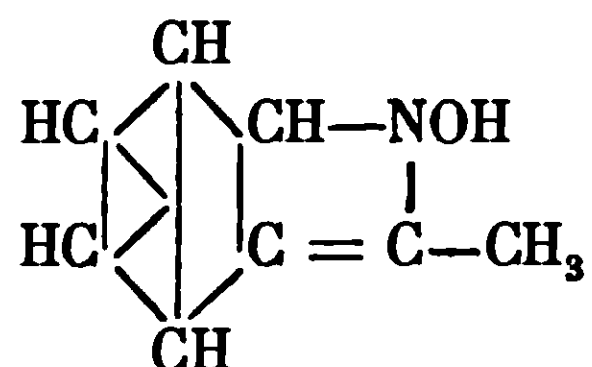
```
   /|\
  |\| |
  |/| |
   \|/
```

perchè questo nucleo ha la tendenza a trasformarsi in quello normale simmetrico espresso dallo schema

```
   /|\
  |\|/|
  |/|\|
   \|/
```

La grande facilità, con cui le ossime appartenenti alla serie della cosidetta β-benzaldossima si trasformano in composti isomeri, è appunto uno dei numerosi fatti su cui si basano le formole di struttura che io ho proposto per dette ossime. Finora non si è riusciti in nessun modo a trasformare le ossime dei monochetoni misti in corpi isomeri contenenti il gruppo ossimmidico, e perciò è assai probabile che esse abbiano una struttura normale, contengano cioè il gruppo (= C = NOH).

Nella reazione di Beckmann io ammetto che le chetossime normali si trasformino dapprima nelle isoossime aventi una struttura analoga a quella dell'isoossima dell'acetofenone

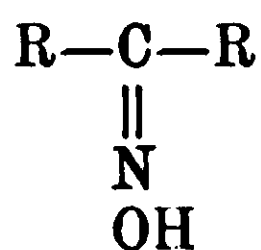
```
        CH
HC /|\ CH—NOH
  |\ | |    |
HC|/ | C = C—CH3
   \|/
    CH
```

e che queste isoossime forniscano in una seconda fase le anilidi. In tal modo si spiega il fatto che le ossime dei chetoni aromatici misti danno nella reazione di Beckmann una sola anilide, mentre che le ossime dei chetoni alifatici contenenti due alchili diversi si trasformano in due anilidi isomeriche. Questo comportamento delle chetossime grasse non ha, come osserva giustamente Claus, nulla di singolare, nè può in nessun modo considerarsi come una prova sperimentale dell' esistenza di chetossime isomere dalla formola generale

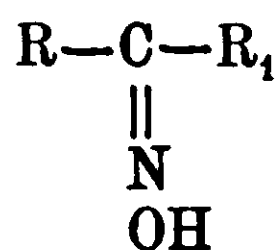
$$C_nH_{2n} + 1—C(NOH)—C_{n'}H_{2n'} + 1$$

Nel rimanente per quanto riguarda la struttura delle aldossime isomere e l'influenza che può esercitare il carbossile sui fenomeni d' isomeria, Claus accetta pienamente tutte le mie deduzioni. Conformemente a quanto io scrissi in un altro lavoro, egli osserva che i fatti noti sono ancora insufficienti per escludere con certezza la possibilità che le ossime dei chetoni misti esistano in due modificazioni e quelle dei chetoni aromatici asimmetrici in tre modificazioni, come prevede la mia teoria. Rispondendo ad alcune obbie-

zioni di V. Meyer, Claus fa inoltre rilevare come il fatto che le ossime isomere finora conosciute sono derivati di chetoni asimmetrici, non abbia nulla che vedere con la questione della struttura delle ossime isomere.

L'affermazione del signor Hantzsch (1) che nella risposta alla sua critica (2) io non presi in considerazione questo fatto, perchè era nell'impossibilità di spiegarlo, è assolutamente priva di fondamento. Conforme al vero io dissi nel citato lavoro che in base a pochissimi fatti *negativi* non si poteva affermare che soltanto i chetoni asimmetrici possono dare ossime isomere. Per ora si sa solamente che i chetoni simmetrici danno una sola ossima nelle condizioni in cui dai chetoni asimmetrici si possono ottenere più o meno facilmente due ossime isomere. La mia teoria è però in grado di spiegare questa influenza dell'asimmetria. Io ammetto cioè (3) che le isochetossime contenenti il nucleo laterale si formino per trasposizione molecolare dalle ossime normali contenenti il gruppo (= C = NOH). Ora è evidente che per l' influenza che esercita sulla stabilità dei corpi la simmetria della loro struttura, le ossime simmetriche

$$\begin{array}{c} R—C—R \\ \| \\ N \\ OH \end{array}$$

debbano necessariamente opporre agli agenti atti a produrre la trasposizione una resistenza maggiore di quella che sono in grado di opporre le ossime asimmetriche

$$\begin{array}{c} R—C—R_1 \\ \| \\ N \\ OH \end{array}$$

Nulla c'impedisce però di ritenere come possibile che in condizioni opportune di esperienza si riesca o prima o poi ad ottenere due

(1) Ber. d. deutsch chem. Ges. t. XXIV, 3514.
(2) Gazz. chim. ital. **21**, 192.
(3) Gazz. chim. ital. **21**, 113.

ossime isomere dai chetoni simmetrici, nonchè tre ossime isomere dai chetoni aromatici asimmetrici.

Del resto bisogna notare che sull' esistenza di isomeri esercita un'evidente influenza non solo l' asimmetria e la presenza dei radicali saturi (C_nH_{2n+1}), ma anche la presenza di altri atomi o gruppi sostituenti nel nucleo benzolico. E Claus osserva giustamente in proposito che dai fatti finora noti non si può dedurre una proprietà specifica degli alchili, e che per conseguenza l'ipotesi della così detta azione ripulsiva di questi radicali sull'ossidrile dèl gruppo ossimmidico non ha pel momento una base sperimentale sicura.

In una precedente comunicazione io feci inoltre notare che su tale questione esiste un disaccordo completo fra le vedute degli stessi fautori della stereochimica. Infatti, per spiegare la trasformazione dell'acido isocrotonico in crotonico per l'azione del calore, J. Wislicenus ricorre ad un'ipotesi del tutto opposta a quella del signor Hantzsch; ammette cioè che siano più stabili le configurazioni in cui il metile è in corrispondenza con l'ossidrile.

Da quanto ho esposto fin quì risulta dunque che le formolo cosidette stereochimiche proposte da Hantzsch e Werner e da Auwers e Meyer per le ossime isomere sono in contraddizione coi risultati delle nuove ricerche sperimentali, e che la mia teoria strutturistica è in grado di spiegare le isomerie ed il comportamento chimico delle ossime aromatiche.

In una prossima comunicazione mi occuperò dell'interpretazione strutturistica delle isomerie che presentano le ossime della serie alifatica.

Palermo. Istituto chimico della R. Università. Giugno 1892.

Sopra un nuovo metodo di preparazione dell' anidride benzoica e sul processo di formazione dell' acido deidroacetico dal cloruro di acetile;

di G. MINUNNI.

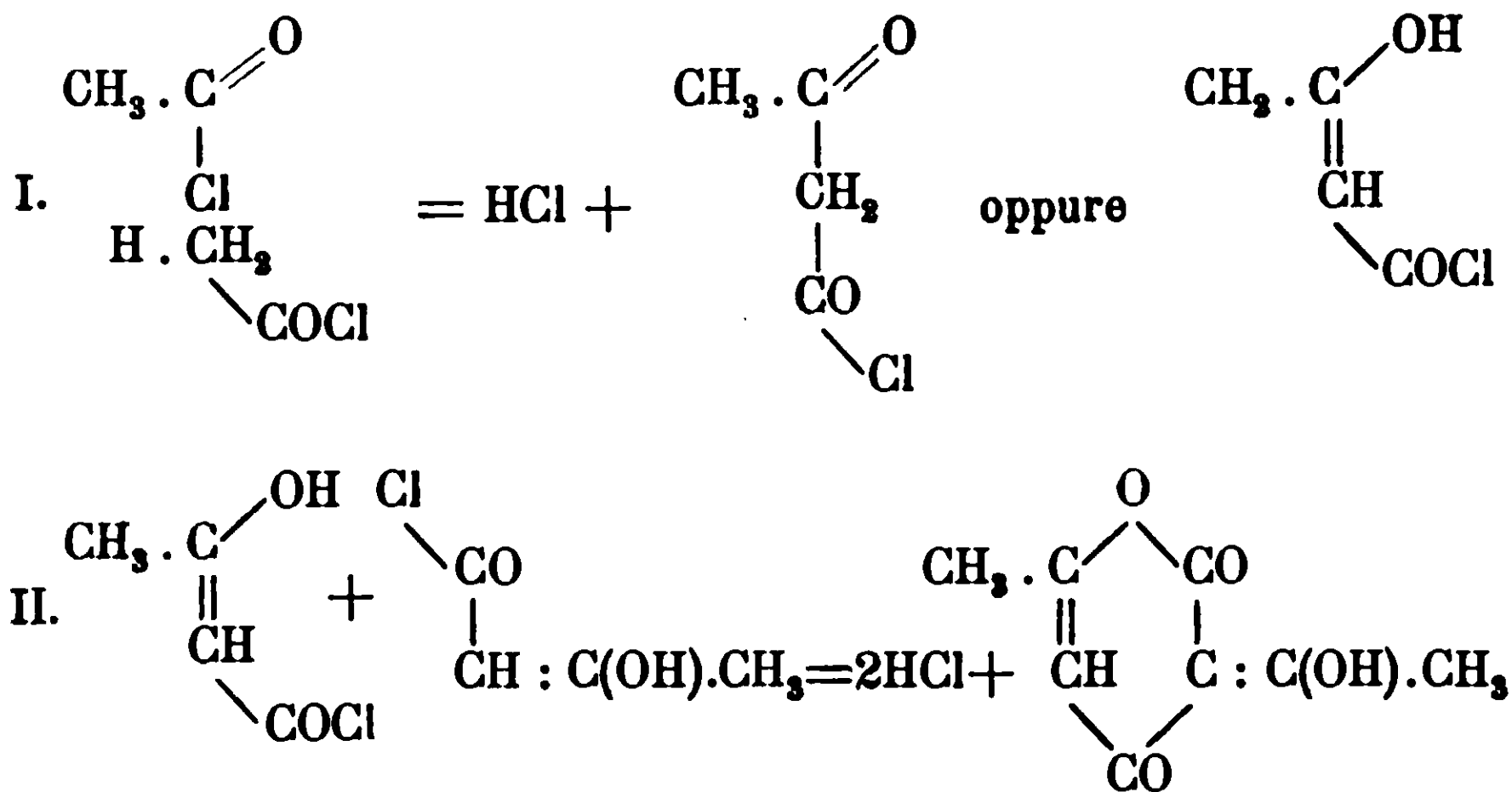
(*Giunta il 20 giugno 1892*).

Se si fa agire il cloruro di acetile direttamente sulla piridina e si tratta poi con acqua la sostanza cristallina che si forma, si ottiene, come è noto, acido deidroacetico, piridina ed acido acetico.

L'andamento di questa reazione non è stato ancora chiarito. Si ammette che l'acido deidroacetico si formi direttamente dal cloruro di acetile con eliminazione di acido cloridrico e che la piridina combinandosi con quest'ultimo corpo faciliti la reazione.

Feist ammette che nella prima fase della reazione si formi dal cloruro di acetile il cloruro dell'acido acetoacetico, e che due molecole di questo, condensandosi, diano origine all' acido deidroacetico; egli rappresenta le due fasi della reazione nel seguente modo:

I. $CH_3.C(=O)Cl + H.CH_2.COCl = HCl + CH_3.C(=O).CH_2.CO.Cl$ oppure $CH_3.C(OH)=CH.COCl$

II. $CH_3.C(OH)=CH.COCl + Cl.CO.CH:C(OH).CH_3 = 2HCl + CH_3.C \langle O.CO \rangle ... $ (anello: $CH_3.C{-}O{-}CO$; $\|$ CH — CO — $C:C(OH).CH_3$)

L' interpretazione del Feist è però puramente ipotetica. Nessun fatto prova che l'acido deidroacetico si trovi già formato nel prodotto cristallino che si ottiene trattando la piridina col cloruro

di acetile, e perciò non à esclusa la possibilità che l'acido si formi per l'azione dell' acqua su tale prodotto. È noto che Dennstedt e Zimmermann, ai quali si deve la scoperta di questa reazione, non riuscirono ad ottenere l'acido deidroacetico sostituendo alla piridina altri agenti capaci di sottrarre acido cloridrico.

Il comportamento di cloruri acidi che per la loro struttura chimica non possono subire una trasformazione analoga a quella che subisce il cloruro di acetile in presenza della piridina, poteva gettare nuova luce sulla questione, e perciò studiai l'azione del cloruro di benzoile sulla piridina.

Operando in soluzione eterea ottenni una sostanza bianca, cristallina, insolubile nell' etere, molto deliquescente; per l' azione dell' acqua questo corpo si scinde in grandissima parte nei suoi componenti, cioè in cloruro di benzoile e piridina.

Operando senza solvente e mescolando quantità equimolecolari di cloruro di benzoile e piridina, osservai un leggiero innalzamento di temperatura; ebbi un liquido giallognolo che dopo alcuni minuti si colorò in bruno e subito dopo in rosso-violetto; questo colore si conservò per molte ore, ma poi si trasformò in un bruno molto intenso.

Dal liquido si separò dapprima una piccolissima quantità di sostanza bianca, cristallina; molto probabilmente era cloridrato di piridina. Dopo alcune ore, quando il liquido si era di nuovo colorato in bruno, trovai nel matraccio una maggiore quantità di sostanza cristallina deliquescente, avente però un aspetto diverso da quello della precedente.

Decantai e trattai separatamente con acqua tanto la parte liquida, quanto i cristalli formatisi; precipitò con leggiero sviluppo di calore un olio pesante che lentamente a temperatura ordinaria e rapidamente a freddo si rapprese in una massa cristallina; filtrai e lavai sul filtro con una soluzione diluita di carbonato sodico. La sostanza seccata sopra l'acido solforico fu sciolta in alcool assoluto, dal quale si separò per raffreddamento con sale e nevo in cristalli bianchissimi. La sostanza fondeva a 41-42^0, bolliva a 350^0 (non corretto) e riscaldata con idrato potassico, si trasformò in acido benzoico fusibile a 121-122^0; era perciò anidride benzoica pura. La parte cristallina del prodotto della reazione fra il cloruro di benzoile e la piridina fornì anche anidride benzoica.

Le acque in seno a cui precipitò l'anidride benzoica contengono in soluzione tutta la piridina impiegata allo stato di cloridrato ed una piccola quantità di acido benzoico.

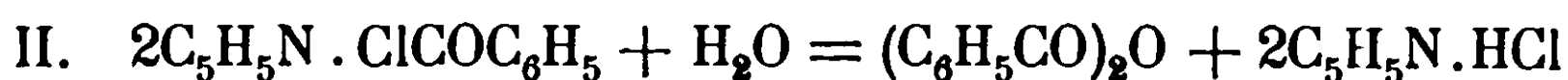
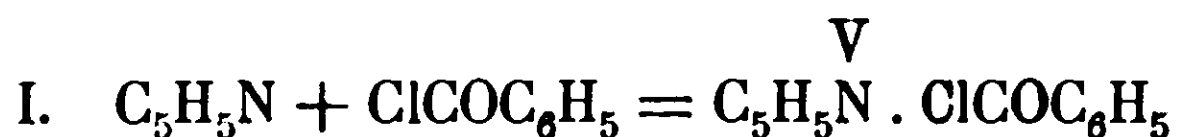
Volendo preparare con questo metodo l'anidride benzoica, basta lasciare in riposo per una mezz'ora il miscuglio di quantità equimolecolari di piridina e cloruro di benzoile e poi versare in acqua il liquido rosso-violetto; si ha così un miglior rendimento ed un prodotto più puro, perchè il liquido abbandonato a sè perde, come ho già detto, il suo colore caratteristico, diventa intensamente bruno ed in parte si resinifica.

La cristallizzazione dell'anidride benzoica oleosa avviene molto rapidamente; per facilitarla è bene raffreddare con neve; spremendo fra carta al torchio i cristalli, si ottiene senz'altro un prodotto bianchissimo, inquinato soltanto da tracce di cloruro di benzoile che dopo alcune ore di esposizione all'aria si trasforma in acido benzoico. Volendo avere una sostanza purissima basta lavare il prodotto grezzo con una soluzione diluita di carbonato sodico e poi distillarlo; il rendimento in prodotto puro ammonta in media al 78 $^0/_0$ della quantità teorica. La piridina si può riavere quasi tutta inalterata.

Questo metodo di preparazione dell'anidride benzoica è, senza dubbio, il più comodo ed il più economico tra quelli finora noti. Mi propongo di estendere le ricerche ad altri cloruri acidi.

Il liquido rosso-violetto che lentamente si rapprende in cristalli è certamente un prodotto di addizione che trattato con acqua si scinde in piridina e nei componenti del cloruro di benzoile (Cl) e (COC_6H_5). Due atomi di cloro, agendo sopra una molecola d'acqua, formano due molecole di acido cloridrico che si combina con la piridina, mentre l'atomo di ossigeno si unisce a due radicali benzoilici dando luogo alla formazione dell'anidride benzoica. Si ha perciò:

$$\text{I.}\quad C_5H_5N + ClCOC_6H_5 = C_5H_5\overset{V}{N} . ClCOC_6H_5$$

$$\text{II.}\quad 2C_5H_5N . ClCOC_6H_5 + H_2O = (C_6H_5CO)_2O + 2C_5H_5N . HCl$$

Fenomeni analoghi avvengono molto probabilmente nell'azione

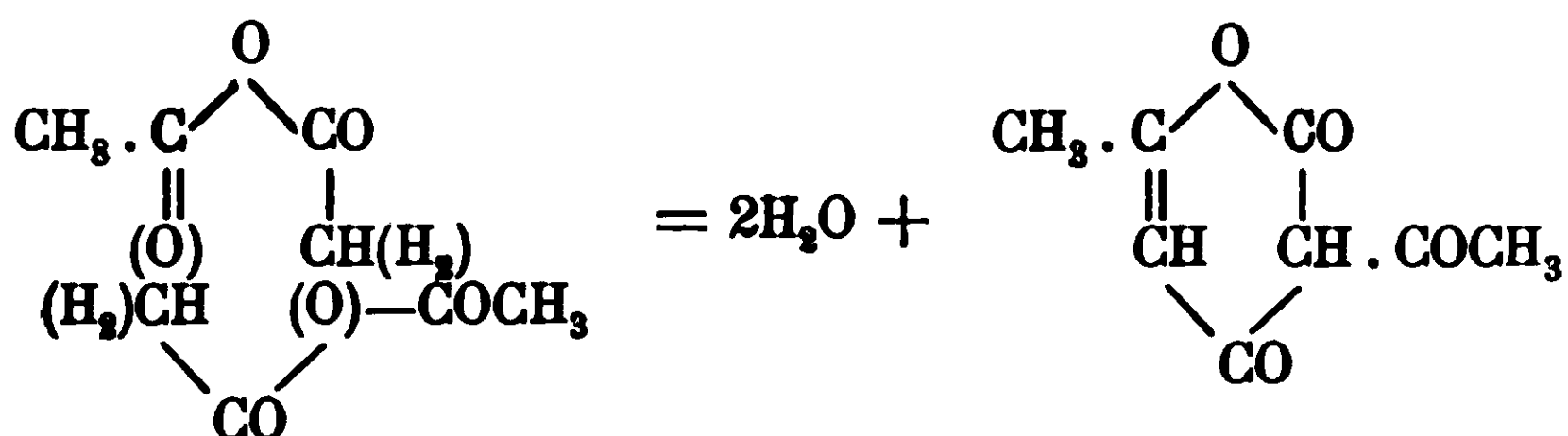
del cloruro di acetile sulla piridina. La sostanza cristallina che si ottiene è, senza dubbio, il prodotto di addizione

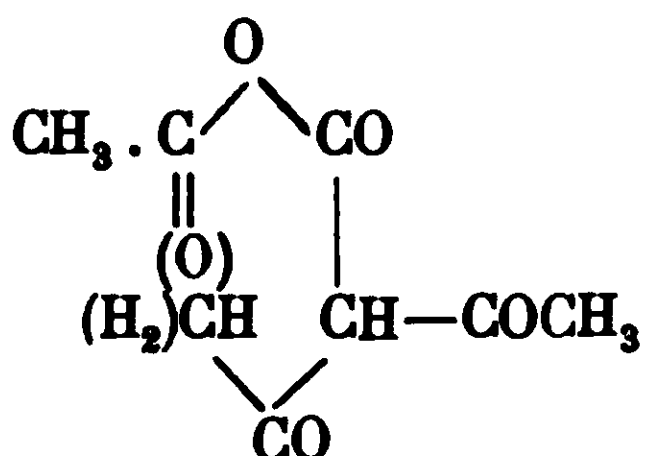
$$C_5H_5N \, . \, ClCOCH_3$$

che trattato con acqua fornisce, secondo ogni probabilità, anidride acetica; questa, allo stato nascente, si condensa e dà acido deidroacetioo ed acqua:

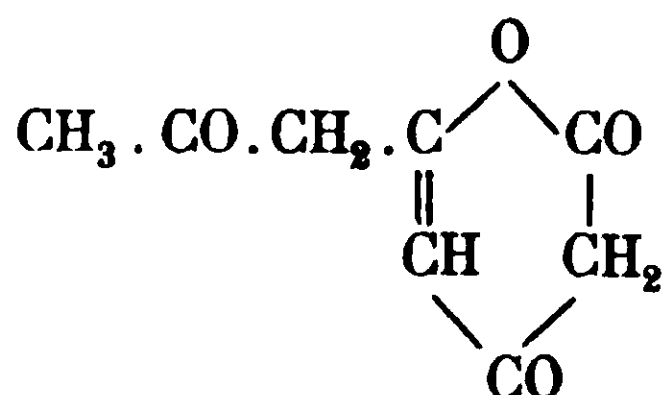
$$2(CH_3CO)_2O = C_8H_8O_4 + 2H_2O$$

Se la formola proposta da Feist per l' acido deidroacetico è la vera, la condensazione dell' anidride acetica si può formulare nel seguente modo:

```
            O                                          O
          /   \                                      /   \
CH3 . C         CO                         CH3 . C         CO
      ||        |                                ||        |
     (O)       CH(H2)        = 2H2O +            CH        CH . COCH3
 (H2)CH        (O)—COCH3                           \      /
        \      /                                      CO
           CO
```

È anche possibile che uno degli atomi di ossigeno ossidi uno dei metili di una molecola di anidride acetica e che le due valenze del carbonio messe in libertà vengano saturare da due acetili; in questo caso si formerebbe dapprima il composto

```
             O
           /   \
 CH3 . C         CO
       ||        |
      (O)        |
  (H2)CH         CH—COCH3
         \      /
            CO
```

e da questo l'acido deidroacetico.

Anche in base alla formola

```
                      O
                     / \
CH3 . CO . CH2 . C       CO
                 ||      |
                 CH      CH2
                   \    /
                     CO
```

che, secondo Collie, compete all'acido deidroacetico, si può spiegare la formazione di questo corpo per condensazione di due molecole di anidride acetica.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1892.

Sull' α-benzilfenilidrazina e sull'ossidazione degl' idrazoni;

di G. MINUNNI.

(*Giunta il 20 giugno 1892*).

Nella memoria pubblicata insieme al Dott. Corselli sul comportamento degli eteri delle ossime con la fenilidrazina annunziai, a proposito dell'azione di questa base sull'etere benzilico dell'α-benzaldossima che, impiegando dell'etere inquinato di cloruro di benzile, si separò dal liquido oleoso, a temperatura ordinaria, una sostanza cristallina che fu riconosciuta per cloridrato di fenilidrazina.

Allo scopo di chiarire l'andamento della reazione fra il cloruro di benzile e la fenilidrazina istituii alcune esperienze che mi condussero alla scoperta di un

Nuovo metodo di preparazione dell' α-benzilfenilidrazina.

Questa base fu ottenuta per la prima volta, ma non allo stato di chimica purezza, da O. Antrick (1) per riduzione della nitrosobenzilanilina

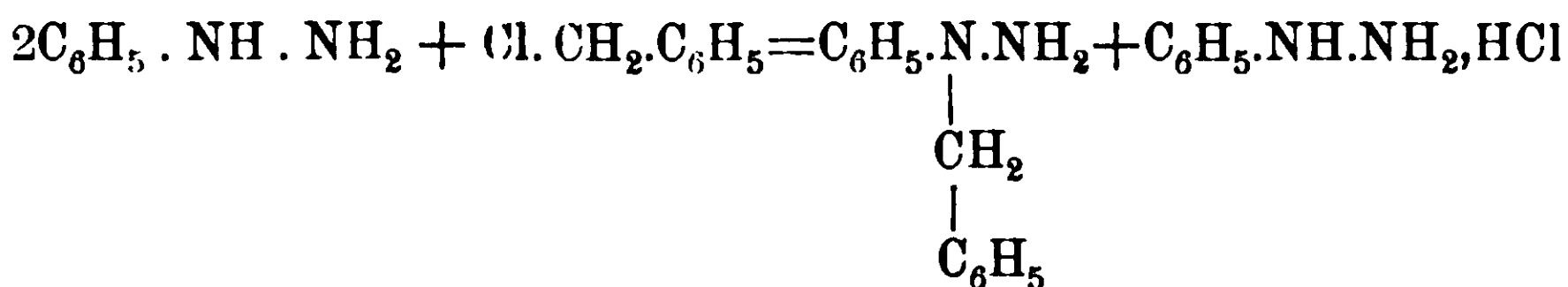
```
C6H5 . N—NO
       |
       C7H7
```

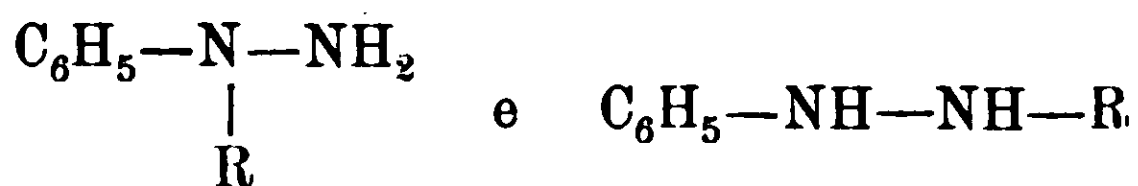
(1) Annalen der Chemie, t. [illegible], pag. 360.

secondo il metodo di preparazione generale delle idrazine secondarie asimmetriche.

In seguito Michaelis e Philips (1) prepararono l' α-benzilfenilidrazina per l'azione del cloruro di benzile sulla sodio-fenilidrazina. Ma anche questo metodo non presenta grandi vantaggi, perchè fornisce anche α-benzilfenilidrazina inquinata da altre basi, e perchè la preparazione della sodio-fenilidrazina è un' operazione che se non presenta eccezionali difficoltà, non è in ogni caso nè molto comoda nè spicciativa.

In modo assai più semplice e con un rendimento quasi teorico si può ottenere la fenilidrazina α-benzilata facendo agire il cloruro di benzile direttamente sulla fenilidrazina; i soli prodotti della reazione sono α-benzilfenilidrazina e cloridrato di fenilidrazina:

$$2C_6H_5.NH.NH_2 + Cl.CH_2.C_6H_5 = C_6H_5.N(CH_2.C_6H_5).NH_2 + C_6H_5.NH.NH_2,HCl$$

Questo comportamento del cloruro di benzile con la fenilidrazina non ha solamente un'importanza pratica, ma offre anche un certo interesse teorico, perchè completamente diverso da quello degli altri radicali alcoolici alogenati. È noto (2) infatti che il joduro di etile, il bromuro di etile ed il bromuro di allile forniscono con la fenilidrazina un miscuglio di idrazine asimmetriche e simmetriche costituite rispettivamente secondo le formole generali

$$C_6H_5-N(R)-NH_2 \quad \text{e} \quad C_6H_5-NH-NH-R$$

Mescolando fenilidrazina e cloruro di benzile ed agitando il liquido, si verifica un leggiero innalzamento di temperatura e dopo alcuni minuti incomincia a separarsi una sostanza costituita da finissimi cristalli aghiformi, la cui quantità aumenta rapidamente;

(1) Annalen der Chemie, t. 252, pag. 360.

(2) „ „ „ t. 190, 67; t. 239, 194; Berichte d. deutsch. chem. Ges., t. XXII, 2238.

dopo un' ora circa il liquido si trasforma in una densa poltiglia. Si trattò la massa con etere; la parte rimasta indisciolta fu raccolta sopra un filtro, lavata con nuovo etere e poi cristallizzata frazionatamente dall' alcool bollente. Si ebbero quattro porzioni di cui

la 1ª	fondeva	a	231°
„ 2ª	„	„	229-230°
„ 3ª	„	„	230-231°
„ 4ª	„	„	231-232°

Dalle acque della prima porzione concentrate si ebbe un prodotto fusibile a 229° ; quello ottenuto dalle acque della seconda e terza porzione fondeva a 229-230°, quello dalle acque della quarta a 230°. Dall'etere di lavaggio si separò una piccola porzione di cristalli fusibili a 228°. La fusione avveniva sempre con decomposizione. La sostanza fusibile a 228-232° non è altro che cloridrato di fenilidrazina ; con aldeide benzoica fornì infatti l' idrazone fusibile a 156°. Dall'etere di lavaggio completamente svaporato a b. m. si ebbe un olio ed una piccolissima quantità di cloridrato di α-benzilfenilidrazina, fus. a 155-156°.

Nella preparazione dell' α-benzilfenilidrazina in grande è bene riscaldare per alcune ore in vaso aperto ad una temperatura di 115-120° il miscuglio di cloruro di benzile (1 molecola) e di fenilidrazina (2 molecole). Dopo il raffreddamento si riscalda la massa a b. m. con acqua; il cloridrato di fenilidrazina si scioglie, l'α-benzilfenilidrazina rimane completamente indisciolta sotto formà di un olio pesante. Per ottenere un prodotto perfettamente puro si estrae l'α-benzilfenilidrazina con etere e si separa la soluzione acquosa del cloridrato di fenilidrazina ; indi si versa nell' imbuto a rubinetto contenente la soluzione eterea della base, dapprima acqua distillata e poi acido cloridrico puro, e si agita; il cloridrato dell' α-beuzilfenilidrazina si scioglie nell' acqua , mentre le impurità rimangono nell' etere. Aggiungendo acido cloridrico molto concentrato alla soluzione del cloridrato concentrata a b. m. , il sale precipita sotto forma di aghi bianchissimi. Per decomposizione del cloridrato con potassa caustica si ottiene la base libera sotto forma di un olio denso debolmente colorato in rosso bruno.

Per purificare il prodotto grezzo si può anche scioglierlo in

alcool ed aggiungere alla soluzione acido cloridrico concentrato; il sale si separa cristallino più o meno rapidamente secondo la concentrazione della soluzione, ma non è così puro come quello che si ottiene operando secondo il primo metodo.

L'olio dette all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2132 di sostanza fornirono gr. 0,614 di anidride carbonica e gr. 0,1402 di acqua.

II. gr. 0,3040 di sostanza fornirono gr. 0,8786 di anidride carbonica e gr. 0,1990 di acqua.

III. gr. 0,2454 di sostanza diedero cc. 29,2 di azoto, misurati alla temperatura di 11° ed alla pressione di mm. 770.

In 100 parti:

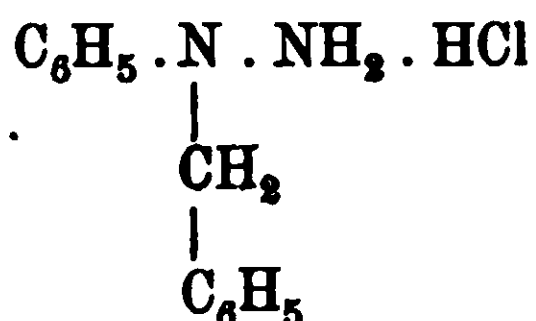
	calcolato per		trovato		
	$C_6H_5.N(C_7H_7).NH_2$		I.	II.	III.
C_{13} =	156	78,79	78,54	78,81	—
H_{14} =	14	7,07	7,30	7,27	—
N_2 =	28	14,14	—	—	14,37
	198	100,00			

Michaelis e Philips osservarono che l'α-benzilfenilidrazina preparata da loro cristallizzava per raffreddamento in aghi fusibili a 26°. Io non ho potuto avere un prodotto cristallino; tutti i campioni di base ottenuti nelle numerose preparazioni da me eseguite, anche quello perfettamente puro che era stato analizzato, rimasero sempre liquidi anche se fortemente raffreddati con miscuglio di sale e neve. La base libera è pochissimo volatile col vapor di acqua e non distilla indecomposta neppure a pressione ridotta. Riscaldata a fuoco nudo si decompone profondamente con violento sviluppo di ammoniaca; il termometro sale continuamente fino a 250° e distilla un liquido di un colore giallo-bruno che in soluzione eterea reagisce con aldeide benzoica, dando un composto cristallino bianco poco solubile nell'etere, fusibile a 190-192° e perciò completamente diverso dall'idrazone della benzilfenilidrazina che fonde a 111-112°.

Comunico i risultati ottenuti studiando l'azione dei cloruri acidi, dell'anidride acetica, dell'aldeide benzoica e dell'ossido giallo di mercurio sull'α-benzilfenilidrazina preparata secondo il nuovo me-

todo. I risultati delle altre esperienze già in corso verranno descritte in una seconda memoria.

Cloridrato dell' α-benzilfenilidrazina.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\displaystyle \overset{|}{\underset{|}{CH_2}} \atop \displaystyle C_6H_5}{N} . NH_2 . HCl \end{array}$$

Questo sale cristallizza dall' acqua in aghi fusibili a 166-167°. Si può ottenere anche facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione eterea o benzolica della base. È meno solubile del cloridrato della fenilidrazina ed anche meno stabile; riscaldato con acqua si decompone facilmente; aggiungendo alla sua soluzione acquosa acetato sodico si separa la base libera sotto forma di un olio pesante.

L'analisi del sale diede i seguenti risultati:

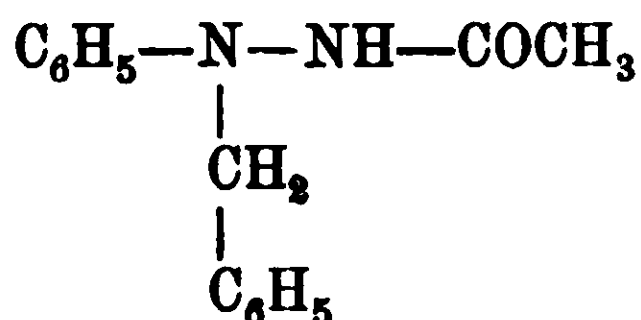
I. gr. 0,2224 di sostanza fornirono cc. 22,8 di azoto, misurati alla temperatura di 13° ed alla pressione di 764 mm..

II. gr. 0,2792 di sostanza diedero gr. 0,1684 di cloruro di argento corrispondenti a gr. 0,04165 di cloro.

In 100 parti:

	calcolato per il cloridrato		trovato I.	trovato II.
C_{13} =	156	66,52	—	—
H_{15} =	15	6,40	—	—
N_2 =	28	11,94	12,19	—
Cl =	35,5	15,14	—	14,91
	234,5	100,00		

Acetil-α-benzilfenilidrazina.

$$\begin{array}{l} C_6H_5—\underset{\displaystyle \overset{|}{\underset{|}{CH_2}} \atop \displaystyle C_6H_5}{N}—NH—COCH_3 \end{array}$$

Per ottenere questo derivato feci bollire per alcune ore a bagno

maria la soluzione alcoolica di α-benzilfenilidrazina pura con un eccesso di anidride acetica. Dopo il raffreddamento versai il liquido in acqua; precipitò un olio pesante che per raffreddamento lentamente si rapprese in una massa cristallina che fu lavata con etere e poi cristallizzata ripetutamente dall' alcool diluito bollente. Si ebbero laminette perfettamente bianche che all'analisi diedero numeri corrispondenti alla formola suindicata.

I. gr. 0,3342 di sostanza fornirono gr. 0,2154 di acqua e gr. 0,9206 di anidride carbonica.

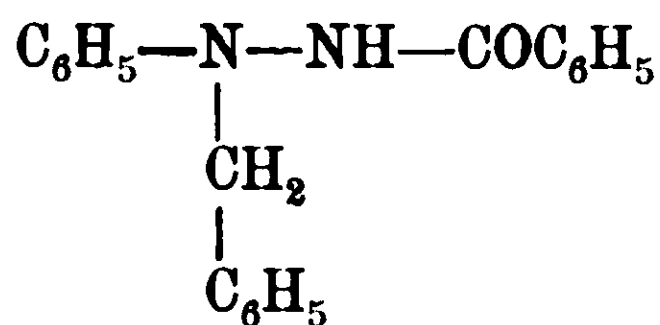
II. gr. 0,3264 di sostanza fornirono cc. 32,6 di azoto, misurati alla pressione di 763 mm. ed alla temperatura di 12°.

In 100 parti:

	calcolato		trovato	
			I.	II.
C_{15} =	180	75,00	75,12	—
H_{16} =	16	6,67	7,14	—
N_2 =	28	11,66	—	11,90
O =	16	6,67	—	—
	240	100,00		

Il derivato acetilico da me preparato fondeva a 121-122°; Michaelis e Philips trovarono 121°; la sostanza si scioglie facilmente a caldo nello xilene; in questa soluzione il sodio si scioglie con sviluppo di idrogeno.

Benzoil-α-benzilfenilidrazina.

$$C_6H_5—N—NH—COC_6H_5$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_5$$

L' α-benzilfenilidrazina reagisce facilmente a temperatura ordinaria ed in soluzione eterea col cloruro di benzoile. Si ottiene un precipitato bianco che è un miscuglio di cloridrato di α-benzilfenilidrazina e di benzoil-α-benzilfenilidrazina. Per separare le due sostanze si fa digerire con acqua a bagno maria il miscuglio e si filtra. Sul filtro rimane il derivato benzoilico, che fu purificato

ricristallizzandolo dall' alcool diluito bollente. Si separa in bellissimi aghi bianchi fusibili a 139-140^0.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2536 di sostanza fornirono gr. 0,7402 di anidride carbonica e gr. 0,1490 di acqua.

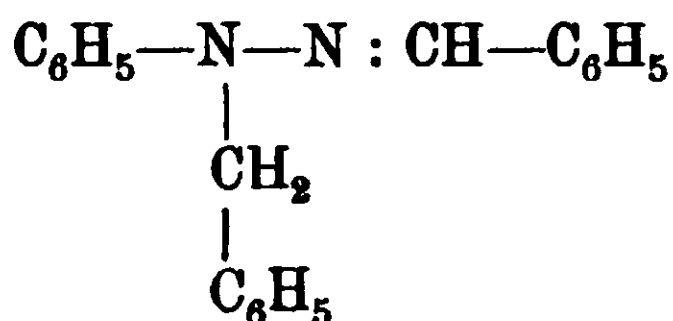
II. gr. 0,3082 di sostanza diedero cc. 26 di azoto, misurati alla pressione di 757 mm. ed alla temperatura di 16^0.

In 100 parti:

	calcolato		trovato	
			I.	II.
C_{20} =	240	79,48	79,6	—
H_{18} =	18	5,96	6,5	—
N_2 =	28	9,27	—	9,7
O =	16	5,29	—	—
	302	100,00		

Questo derivato benzoilico che non era stato ancora preparato si scioglie facilmente nei solventi ordinari.

Benzilidrazone dell'aldeide benzoica.

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5—N—N : CH—C_6H_5 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\; CH_2 \\
\qquad\quad | \\
\qquad\; C_6H_5
\end{array}
$$

Questo prodotto, ottenuto per la prima volta da Michaelis e Philips, fu preparato trattando direttamente senza solvente in un tubo da saggio gr. 5 di α-benzilfenilidrazina (dal cloruro di benzile e fenilidrazina) con gr. 2,7 di aldeide benzoica. La reazione avviene immediatamente con sviluppo di calore; la massa si intorbida, diventa dapprima vischiosa, ma poi lentamente cristallizza. Si lava il prodotto grezzo con alcool a freddo e poi si completa la purificazione cristallizzandolo ripetutamente dall' alcool bollente fino a punto di fusione costante.

All'analisi si ebbero i seguenti i risultati:

I. gr. 0,2706 di sostanza fornirono cc. 22,8 di azoto, misurati alla pressione di mm. 763 ed alla temperatura di 13^0.

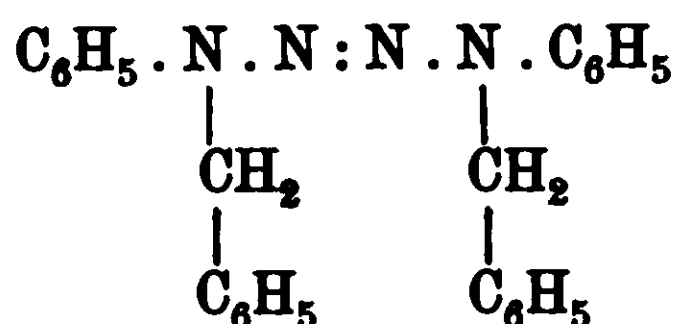
II. gr. 0,1742 di sostanza diedero gr. 0,5366 di anidride carbonica e gr. 0,1010 di acqua.

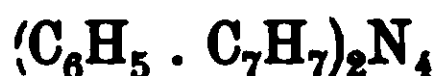
In 100 parti:

	calcolato		trovato	
			I.	II.
C_{20} =	240	83,91	—	84,01
H_{18} =	18	6,29	—	6,44
N_2 =	28	9,80	9,99	—
	286	100,00		

L' idrazone si presenta in bellissimi aghi incolori fusibili a 111-112° (Michaelis e Philips trovarono il punto di fusione 111°); non si colora all' aria come il derivato della fenilidrazina, perchè non contiene più idrogeno immidico.

Ossidazione dell' α-benzilfenilidrazina. Tetrazone.

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{CH_2}}}{\overset{}{N}} . N : N . \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{CH_2}}}{\overset{}{N}} . C_6H_5 \end{array}$$

Il comportamento dell' α-benzilfenilidrazina all' ossidazione con ossido giallo di mercurio è stato già studiato da Michaelis e Philips. Operando in soluzione di cloroformio essi ottennero un prodotto che cristallizzava dall' alcool in aghi incolori fusibili a 109° e che all'analisi diede numeri corrispondenti alla formola

$$(C_6H_5 . C_7H_7)_2N_4$$

del tetrazone.

Volendo studiare l' azione degli agenti riduttori sul tetrazone, lo preparai sottoponendo all'ossidazione l'α-benzilfenilidrazina ottenuta col metodo precedentemente descritto. Però i risultati delle mie esperienze non sono punto di accordo con quelli ottenuti da Michaelis e Philips.

Aggiungendo dell' ossido giallo di mercurio in piccole porzioni ad una soluzione diluita di α-benzilfenilidrazina nel cloroformio, la reazione si compie con leggierissimo aumento di temperatura; si

filtra, si distilla a bagno maria la maggior parte del cloroformio e dal liquido bruno si ottiene per raffreddamento una sostanza cristallina che dall'alcool si separa non in aghi , ma in laminette splendenti, fusibili con decomposizione a 142°; dalle acque madri si ebbero di nuovo delle laminette fusibili a 141°. Questa sostanza che è l' unico prodotto di ossidazione dell' α-benzilfenilidrazina in soluzione diluita, diede all' analisi numeri corrispondenti perfettamente alla formola del tetrazone suindicata.

I. gr. 0,1968 di sostanza fornirono gr. 0,5738 di anidride carbobonica e gr. 0,1134 di acqua.

II. gr. 0,2028 di sostanza diedero cc. 24,6 di azoto, misurati alla pressione di mm. 758 ed alla temperatura di 16°.

In 100 parti :

	calcolato per $(C_6H_5 . C_7H_7)_2N_4$		trovato I.	trovato II.
C_{26} =	312	79,59	79,52	—
H_{24} =	24	6,12	6,40	—
N_4 =	56	14,29	—	14,10
	392	100,00		

Se si fa agire l'ossido di mercurio sull'α-benzilfenilidrazina sciolta in poco cloroformio, si ottengono risultati alquanto diversi. La reazione è allora molto violenta, ed il liquido si riscalda fino alla ebollizione. Distillato il cloroformio, dopo la filtrazione, a bagno maria, si ha un residuo oleoso bruno che lentamente cristallizza; il prodotto fu sparso dapprima su lastra porosa e poi cristallizzato frazionatamente dall'alcool bollente. Si trovò che era un miscuglio di due sostanze aventi una diversa solubilità nell'alcool; la sostanza meno solubile cristallizzò in laminette splendenti fusibili con decomposizione a 142° e perciò identica a quella ottenuta precedentemente operando in soluzione diluita.

La sostanza più solubile si separava dall' alcool in granellini colorati in giallognolo; fu ridisciolta a caldo in una quantità insufficiente di alcool diluito, si filtrò, si raccolsero i primi cristalli che si separavano dalla soluzione per raffreddamento, e dal secondo filtrato si ebbe un prodotto cristallino che lavato sul filtro con alcool diluito e seccato nel vuoto fondeva, senza decomporsi, in grandissima parte a 103-104° in un liquido torbido che verso 120°

divenne perfettamente limpido; nello stesso tempo si svolsero alcune bollicine di gas, provenienti evidentemente dalla piccola quantità di sostanza fusa in seguito.

Il prodotto più solubile diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2564 di sostanza fornirono gr. 0,6936 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2483 di sostanza diedero cc. 19,5 di azoto misurati alla temperatura di 19° ed alla pressione di 762 mm..

In 100 parti:

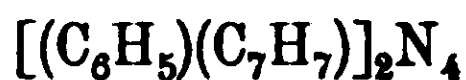
Carbonio	73,7
Azoto	9,0

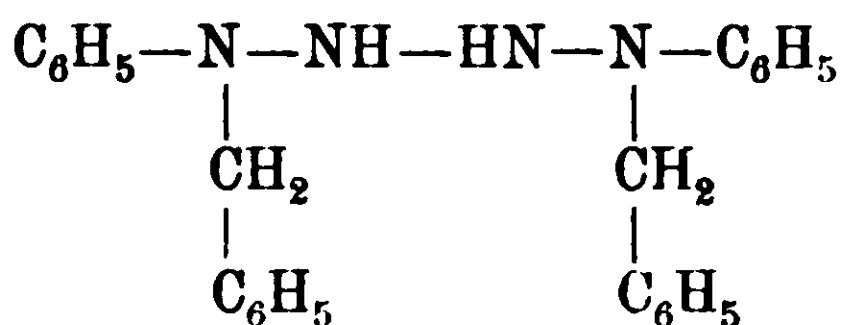
I risultati di questa analisi non hanno però un gran valore, perchè disponendo di una piccola quantità di sostanza io non potei ottenerla allo stato puro e con punto di fusione costante.

Avendo osservato che, facendo bollire le soluzioni del tetrazone fusibile a 142°, si svolge azoto, mi sorse il dubbio che la sostanza più solubile formatasi per ossidazione della benzilfenilidrazina a temperatura più elevata fosse un prodotto di decomposizione del tetrazone, e perciò feci bollire per lungo tempo fino a totale decomposizione la soluzione alcoolica del tetrazone; ma non ottenni sostanza cristallina, bensì un olio denso che non fu ulteriormente studiato.

Nelle diverse esperienze di ossidazione dell' α-benzilfenilidrazina io ottenni sempre come prodotto principale la sostanza fusibile a 142°; Michaelis e Philips ottennero invece esclusivamente un corpo fusibile a 109° che in base al risultato di una determinazione di azoto fu da loro considerato anche come il tetrazone.

La formazione di due composti isomeri dalla formola

$$[(C_6H_5)(C_7H_7)]_2N_4$$

per ossidazione dell'α-benzilfenilidrazina non è molto probabile. È possibile che il composto da me ottenuto sia un polimero del corpo fusibile a 109°, oppure un prodotto di ossidazione parziale costituito secondo la formola

```
C6H5—N—NH—HN—N—C6H5
     |           |
    CH2         CH2
     |           |
    C6H5        C6H5
```

I risultati della combustione non parlano però in favore di questa formola. Con nuove esperienze spero di poter risolvere quanto prima la questione.

Sull' ossidazione degl' idrazoni.

In una delle numerose preparazioni di α-benzilfenilidrazina fatte secondo il metodo precedentemente descritto osservai che aggiungendo il cloruro di benzile alla fenilidrazina la massa si riscaldò più del solito e che dal prodotto oleoso della reazione si separò lentamente un corpo in aghi giallognoli. Filtrai alla pompa, spremetti i cristalli fra carta e li sciolsi in alcool bollente. Per raffreddamento si separarono nuovamente degli aghi fusibili a 156^0 che furono riconosciuti per l'idrazone dell'aldeide benzoica.

L'analisi confermò l'identità :

I. gr. 0,2234 di sostanza fornirono gr. 0,6498 di anidride carbonica e gr. 0,1297 di acqua.

II. gr. 0,324 di sostanza diedero cc. 40,5 di azoto, misurati alla temperatura di 26^0 ed alla pressione di mm. 764.

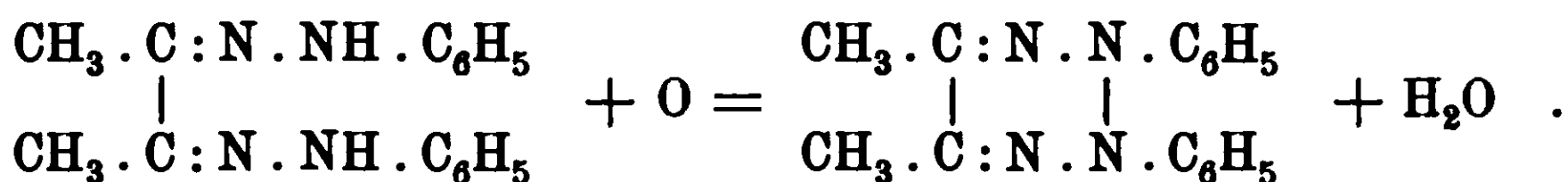
In 100 parti :

	calcolato per	$C_6H_5CH : NNHC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C_{13} =	156	79,59	79,31	—
H_{12} =	12	6,12	6,44	—
N_2 =	28	14,29	—	13,9
	196	100,00		

Il cloruro di benzile impiegato in questa preparazione conteneva dunque un po' di aldeide benzoica formatasi per lenta ossidazione.

Avendo sottoposto all'ossidazione con ossido di mercurio l'α-benzilfenilidrazina contenente in soluzione una piccola quantità di idrazone, ottenni oltre ai due corpi già descritti fusibili rispettivamente a 142^0 e 104^0 anche una sostanza gialla quasi insolubile in alcool, fusibile con decomposizione verso 175^0. Nelle precedenti preparazioni del tetrazone non avevo mai ottenuto questa sostanza; era perciò probabile che essa fosse un prodotto di ossidazione dell'idrazone che inquinava l'α-benzilfenilidrazina. Questa supposizione fu pienamente confermata dall'esperienza.

Per quanto io mi sappia nessun chimico ha finora ottenuto prodotti di ossidazione dagl' idrazoni semplici. Solo dagli osazoni, cioè dagli idrazoni dei dicbetoni, v. Pechmann [1] ottenne per ossidazione sostanze colorate che egli chiamò osotetrazoni. Così il diacetilosotetrazone si forma dal diacetilosazone secondo l' equazione :

$$\begin{matrix} CH_3.C:N.NH.C_6H_5 \\ | \\ CH_3.C:N.NH.C_6H_5 \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3.C:N.N.C_6H_5 \\ |\quad\quad | \\ CH_3.C:N.N.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O \quad .$$

Io sono riuscito ad avere prodotti di ossidazione gialli e ben cristallizzati anche dagl' idrazoni semplici; le mie esperienze sono ancora molto incomplete, nondimeno credo opportuno esporre i pochi risultati ottenuti finora.

L'ossido giallo di mercurio agisce sull'idrazone dell'aldeide benzoica già a temperatura ordinaria; per accelerare la reazione si riscalda a b. m. evitando però che il liquido entri in violenta ebollizione; il liquido si colora in bruno. Si filtra, si distilla a b. m. la maggior parte del cloroformio e si abbandona la soluzione concentrata all' evaporazione spontanea. Si ottiene così un corpo cristallino che viene purificato spargendolo dapprima sopra una lastra porosa, lavandolo con alcool caldo in cui è quasi insolubile e poi cristallizzandolo dal benzolo. Si separa in bellissimi aghi gialli che in un bagno precedentemente riscaldato fondono con decomposizione a 179-180°.

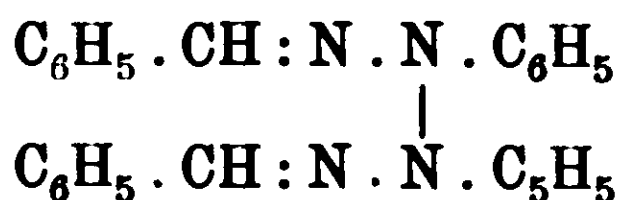
All'analisi diede :

Gr. 0,1529 di sostanza fornirono cc. 20,3 di azoto, misurati alla pressione di mm. 766 ed alla temperatura di 27°.

In 100 parti :

	trovato
Azoto	14,7

La formola di costituzione più probabile per il composto in questione è la seguente :

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:N.N.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH:N.N.C_5H_5 \end{matrix}$$

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. t. XXI, 2751.

per la quale si calcola per cento :

Azoto 14,3

Dal risultato di una sola determinazione di azoto non si può però dedurre con certezza la composizione della sostanza; per mancanza di materiale non mi fu possibile eseguire altre analisi.

L'ossido giallo di mercurio reagisce anche facilmente sull'idrazone dell'aldeide m-nitrobenzoica sciolto nel cloroformio. Distillato il solvente a b. m. si scioglie il residuo bruno in etere, si filtra e si aggiunge al filtrato a poco a poco ligroina; precipita dapprima una materia resinosa che viene eliminata per filtrazione; dal filtrato cristallizza lentamente una sostanza gialla in granellini che dall' alcool diluito bollente si separa in aghi gialli somigliantissimi a quelli ottenuti dall'idrazone dell'aldeide benzoica. La sostanza riscaldata rapidamente fonde con decomposizione verso 155°; non fu ançora analizzata.

Non potrà sfuggire l' importanza della nuova reazione specialmente per la sintesi di composti azotati; io mi propongo di continuare queste ricerche.

Notizie sull' azione di alcuni composti organici alogenati sulla fenilidrazina.

Il cloruro di p-nitrobenzile, preparato per nitrazione diretta del cloruro di benzile, non reagisce a freddo sulla fenilidrazina; a caldo senza solvente la reazione è assai violenta ed il prodotto si resinifica.

Anche il bromuro di etilene non agisce a freddo sulla fenilidrazina; se si riscalda il miscuglio dei due corpi a circa 90° si forma una sostanza solida che immediatamente si decompone con sviluppo di gas; la reazione è assai violenta; ha luogo una forte esplosione ed il matraccio va in frantumi; l'operazione è molto pericolosa.

L' acetale monoclorurato reagisce con la fenilidrazina soltanto verso 140° con sviluppo di ammoniaca.

Trattando la fenilidrazina direttamente con etere biclorurato, avviene una reazione violenta con sviluppo di calore; il prodotto della reazione è assai resinoso. Operando in soluzione eterea si separa cloridrato di fenilidrazina; abbandonando il filtrato all'eva-

porazione spontanea si ottiene nna sostanza in laminette bianche splendenti, molto instabile, tanto che esposta all'aria si trasforma in brevissimo tempo in una massa amorfa resinosa. I cristalli fondono a 121° con decomposizione totale.

Le ricerche sull' α-benzilfenilidraziona saranno continuate. Nel laboratorio della *Badische Anilin-&-Soda-Fabrik* in Ludwigshafen furono fatti, dietro mia preghiera, dei tentativi per ottenere materie coloranti dall' α-benzifenilidrazina. La direzione dello stabilimento mi comunicò cortesemente che il mio metodo di preparazione dell' idrazina per semplicità e rendimento non lascia nulla a desiderare, ma che le esperienze fatte nel senso suindicato non diedero risultati soddisfacenti.

Palermo, Istituto Chimico della R. Università, giugno 1892.

Sui prodotti di condensazione della β-benzoilfenilidrazina con le aldeidi;

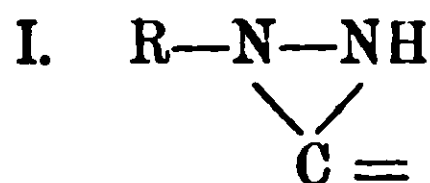
di G. MINUNNI.

(I. *Comunicazione*)

AZIONE DELLA β-BENZOILFENILIDRAZINA SULL'ALDEIDE BENZOICA.

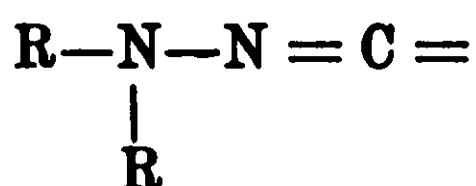
(*Giunta il 20 giugno 1892*).

Ai prodotti di condensazione delle aldeidi e dei chetoni colle idrazine primarie E. Fischer (¹) attribuii dapprima la formola generale

```
I.  R—N—NH
       \ /
        C =
```

In seguito (²) fondandosi specialmente sull'analogia esistente fra

(¹) Ber. d. deutsch chem. Ges. t. XVII, 2846.
(²) Ber. d. deutsch chem. Ges. t. XXI, 986.

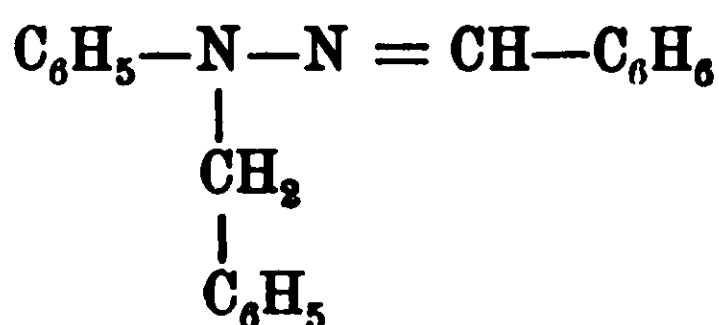
gli idrazoni delle basi primarie e quelli delle basi secondarie asimmetriche, ai quali si deve necessariamente attribuire la formola

$$\begin{array}{l} R-N-N=C= \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; R \end{array}$$

egli abbandonò la formola (I) ed ammise definitivamente la seguente:

$$\text{II.} \quad R-NH-N=C=$$

senza darne però la prova diretta.

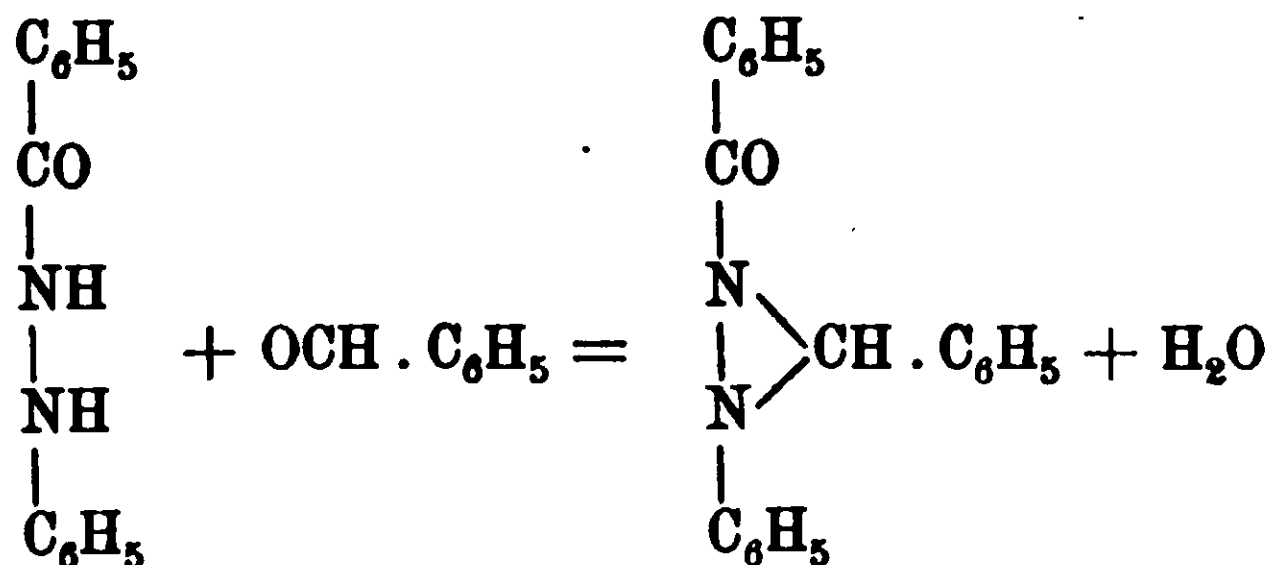
A Michaelis e Philips [1] spetta il merito di avere dimostrato in modo evidente che i prodotti di condensazione delle aldeidi con le idrazine primarie sono realmente costituite secondo la formola (II). Per azione del cloruro di benzile sul composto potassico dell'idrazone dell' aldeide benzoica essi ottennero l' idrazône dell' α-benzilfenilidrazina

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-N=CH-C_6H_6 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; CH_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; C_6H_5 \end{array}$$

e provarono perciò che all' idrazone dell' aldeide benzoica spetta la formola

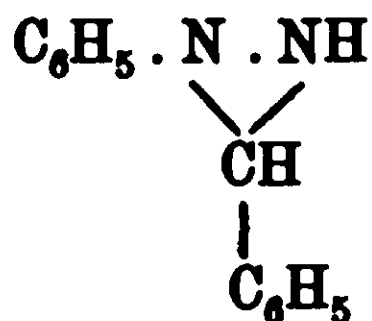
$$C_6H_5-NH-N=CH-C_6H_5$$

Quando Michaelis e Philips pubblicarono il loro lavoro sulla struttura degli idrazoni, io avevo già incominciato ad occuparmi della stessa questione che mi proponevo di risolvere per un' altra via.

Trattando la β-benzoilfenilidrazina con l' aldeide benzoica, io speravo di realizzare la reazione espressa dalla seguente equazione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + OCH.C_6H_5 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ N \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\!\!\!\!\!>CH.C_6H_5 + H_2O$$

(1) Annalen der Chemie, t. 252, pag. 292.

Sdoppiando il radicale benzoilico dal prodotto di condensazione dovevasi ottenere un corpo

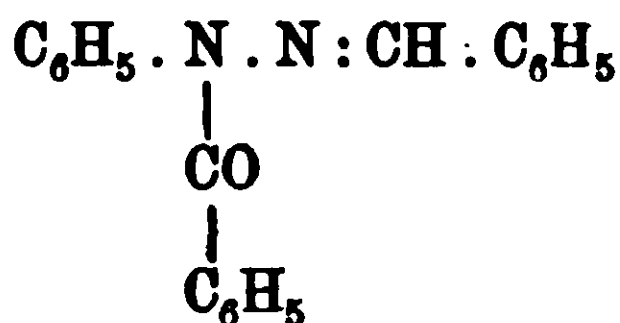
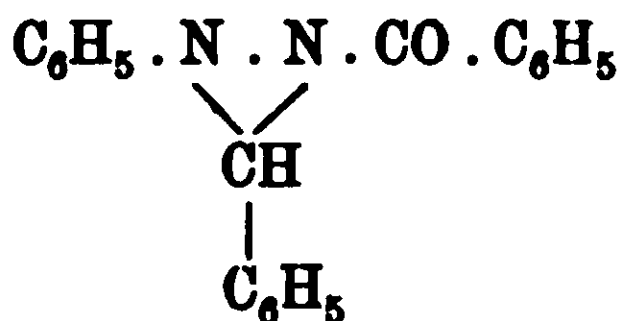
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N . NH \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

e se esso risaltava diverso dall'idrazone dell'aldeide benzoica, restava dimostrata per quest'ultimo la struttura espressa dalla formola

$$C_6H_5 . NH . N : CH . C_6H_5$$

Inoltre, data l' esattezza di questa formola, dovevasi ottenere per sostituzione dell' idrogeno immidico dell' idrazone col radicale benzoilico un corpo

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N . N : CH . C_6H_5 \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; CO \\ \qquad\;\; | \\ \qquad C_6H_5 \end{array}$$

somero del prodotto

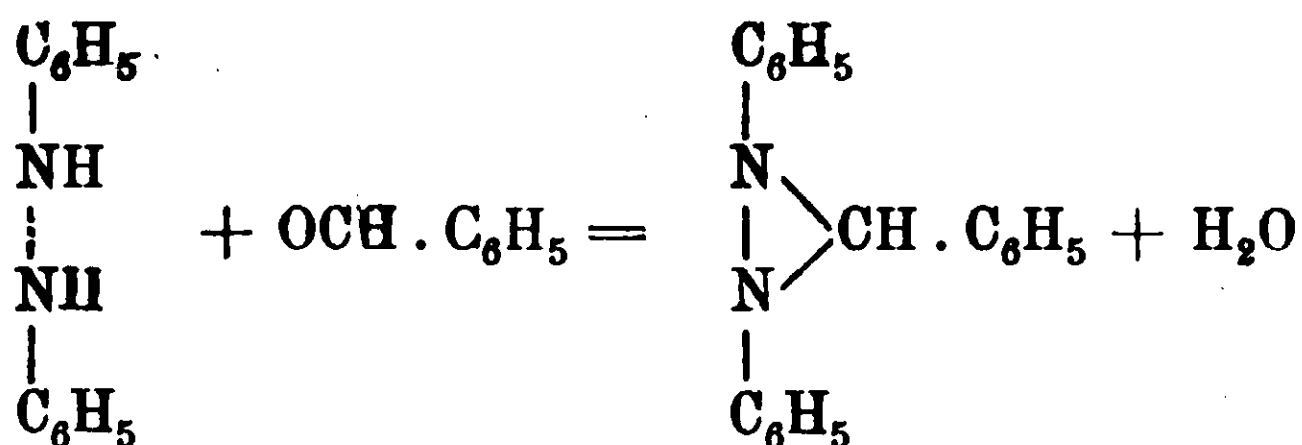
$$\begin{array}{c} C_6H_5 . N . N . CO . C_6H_5 \\ \diagdown\diagup \\ CH \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

formatosi per condensazione della β-benzoilfenilidrazina con l'aldeide benzoica.

Le esperienze di H. Cornelius e B. Homolka [1] sull'azione delle aldeidi sugl' idrazocomposti rendevano molto probabile la sintesi di questo prodotto di condensazione.

L' esperienza ha però provato che la reazione fra la β-benzoilfenilidrazina e l' aldeide benzoica avviene in un altro senso. Nell'azione delle aldeidi sugi' idrazocomposti l' ossigeno aldeidico si

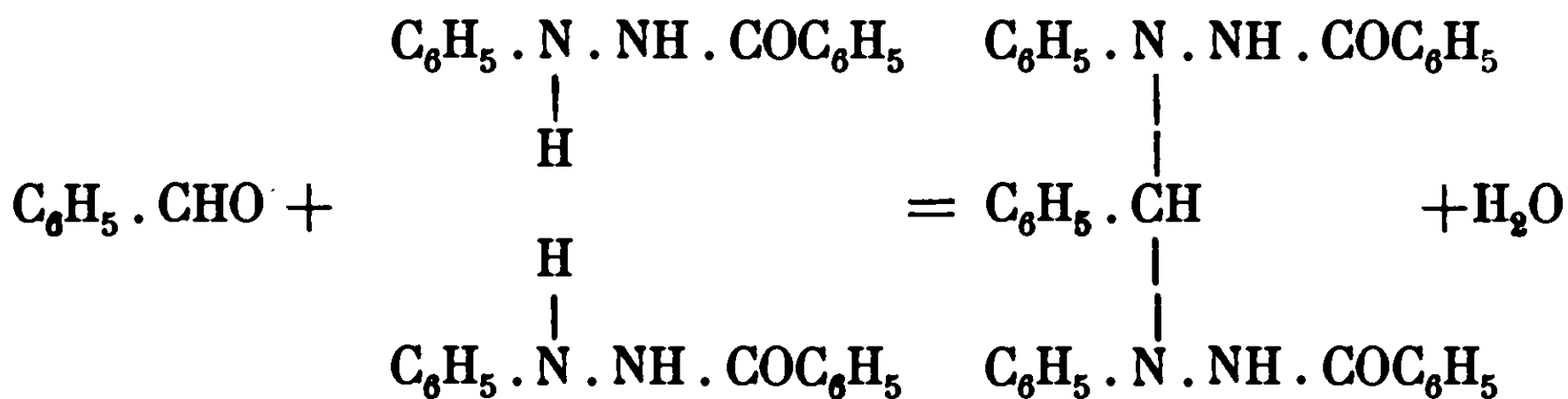
(1) Ber. d. deutsch chem. Ges. t. XIX, 2239.

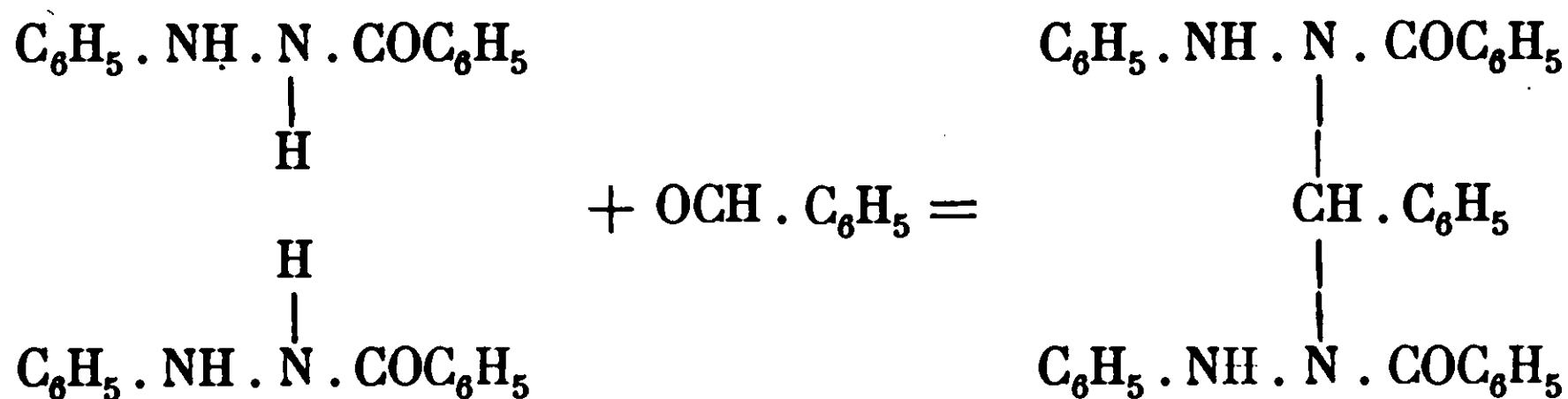
combina con i due atomi di idrogeno immidico appartenenti ad una sola molecola di idrazocomposto :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + OCH \, . \, C_6H_5 = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \!\! \rangle CH \, . \, C_6H_5 + H_2O$$

Trattando invece nelle stesse condizioni la β-benzoilfenilidrazina con l' aldeide benzoica, la reazione avviene fra due molecole del primo composto ed una molecola del secondo con eliminazione di una molecola d'acqua, il cui idrogeno è fornito da due gruppi immidici appartenenti a due molecole di benzoilfenilidrazina.

Per il prodotto di condensazione formatosi sono possibili a priori due formole di struttura, dappoichè alla reazione possono prendere parte tanto i due gruppi immidici uniti direttamente al fenile, quanto quelli uniti direttamente al benzoile.

Nel primo caso si ha :

$$C_6H_5 \, . \, CHO + \begin{array}{c} C_6H_5 \, . \, N \, . \, NH \, . \, COC_6H_5 \\ | \\ H \\ \\ H \\ | \\ C_6H_5 \, . \, N \, . \, NH \, . \, COC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{c} C_6H_5 \, . \, N \, . \, NH \, . \, COC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \, . \, CH \\ | \\ C_6H_5 \, . \, N \, . \, NH \, . \, COC_6H_5 \end{array} + H_2O$$

Il secondo caso è espresso dalla seguente equazione :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \, . \, NH \, . \, N \, . \, COC_6H_5 \\ | \\ H \\ \\ H \\ | \\ C_6H_5 \, . \, NH \, . \, N \, . \, COC_6H_5 \end{array} + OCH \, . \, C_6H_5 = \begin{array}{c} C_6H_5 \, . \, NH \, . \, N \, . \, COC_6H_5 \\ | \\ CH \, . \, C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \, . \, NH \, . \, N \, . \, COC_6H_5 \end{array}$$

Io ho già eseguito alcune esperienze per decidere quale delle due formole sia la vera; ma i fatti finora raccolti non sono sufficienti a risolvere la questione. Sono riuscito però a dimostrare in modo

evidente la presenza di due gruppi immidici nel nuovo prodotto di condensazione.

I. β-*Benzoilfenilidrazina ed aldeide benzoica senza disidratante.*

La β-benzoilfenilidrazina impiegata in queste esperienze fu preparata da me secondo le indicazioni di E. Fischer, trattando cioè la fenilidrazina in soluzione eterea ed a bassa temperatura con cloruro di benzoile ; è utile diluire anche questo corpo con etere. L'operazione è molto semplice, ma bisogna aver cura di operare a freddo quando si aggiunge il cloruro di benzoile, in caso contrario si forma anche dibenzoilfenilidrazina, che non si può separare dal monoderivato. Una rinomata fabbrica tedesca di prodotti chimici non riuscì a fornirmi un prodotto puro; inviò due campioni, di cui uno fondeva fra 155-164° ed era perciò in gran parte monobenzoilfenilidrazina mista ad una piccola quantità di derivato dibenzoilico; l' altro campione fondeva invece fra 171-174° ed era perciò costituito in grandissima parte da dibenzoilfenilidrazina.

Nelle mie esperienze impiegai sempre β-benzoilfenilidrazina pura fusibile esattamente a 168°.

Perchè la condensazione con aldeide benzoica avvenga senza l'impiego di un disidratante, è necessario che l'aldeide contenga in soluzione una sostanza, la cui natura mi è per ora completamente ignota. Io proverò in seguito che impiegando aldeide purissima senza disidratante, la reazione non avviene neppure se si modificano nel modo più svariato le condizioni dell'esperienza; invece in presenza dello strano corpo la reazione ha luogo ad una temperatura relativamente bassa, cioè a 125-130°. Quando iniziai le ricerche, io mi trovavo per caso in possesso di un campione di aldeide benzoica contenente appunto la strana sostanza, di cui potei constatare l' influenza solo quando esaurita la prima provvieta, ricorsi ad un secondo campione di altra provenienza.

I risultati ottenuti col primo campione di aldeide furono i seguenti.

Riscaldando un miscuglio di 5 gr. di β-benzoilfenilidrazina e 3 gr. di aldeide benzoica in bagno d'olio fra 170° e 180° per alcune ore, la massa si resinificò, e non riuscii ad ottenere un composto cristallizzato. Operando a 150-160°, la massa divenne completa-

mente liquida; per raffreddamento si ebbe un prodotto amorfo, pastoso, aderente, di colore giallo-bruno, completamente solubile in alcool caldo. Nella soluzione alcoolica diluita con acqua si fece passare una corrente di vapor d' acqua per scacciare l' eccesso di aldeide. Si ebbe una massa compatta bruna apparentemente amorfa che fu fatta digerire a b. m. con alcool assoluto; rimase indisciolta una polvere bianca che in una maggiore quantità di alcool comune si sciolse completamente a caldo; per raffreddamento si separò in fiocchi fusibili verso 212-215^0.

La stessa sostanza si ottenne, con miglior rendimento, riscaldando il miscuglio di 5 gr. di derivato benzoilico e 3 gr. di aldeide a 125-130^0. Dopo circa un quarto d'ora la massa si liquefà completamente, ma dopo quattro o cinque ore incomincia a cristallizzare a caldo; si ha così una sostanza costituita da mammelloni misti ad un po' di materia resinosa. La sostanza è pochissimo solubile nei solventi ordinari, e talmente compatta che per estrarla è necessario quasi sempre rompere i palloncini in cui è avvenuta la reazione.

Per avere una sostanza pura si stempera dapprima la massa grezza con alcool freddo, e poi la si fa digerire a b. m. con poco alcool per eliminare l' eccesso di aldeide e le impurità; si filtra, si lava sul filtro la parte indisciolta e si riscalda questa in un gran pallone a b. m. con molto alcool. La sostanza si scioglie lentamente; ogni tre o quattro ore si filtra, si distilla dal filtrato l'alcool a b. m. fino ad incipiente cristallizzazione, e poi si filtra nuovamente a caldo; continuando ad operare in tal modo il prodotto grezzo si scioglie completamente. Dalle soluzioni concentrate la sostanza si separò in fiocchi oppure in mammelloni bianchissimi; le diverse porzioni ottenute fondevano a 218-219^0 annerendosi; questo punto di fusione non si alterò per successive cristallizzazioni.

La sostanza ottenuta a 150-160^0 e fusibile a 212^0 fuse, dopo ripetute cristallizzazioni, a 218-219^0. La temperatura non esercitò dunque nessuna influenza sull' andamento della reazione.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :

I. gr. 0,1708 di sostanza fornirono gr. 0,4866 di anidride carbonica e gr. 0,0950 di acqua.

II. gr. 0,1914 di sostanza fornirono gr. 0,5424 di anidride carbonica e gr. 0,0988 di acqua.

III. gr. 0,2714 di sostanza diedero cc. 24,5 di azoto, misurati alla temperatura di 16°,5 ed alla pressione di mm. 760.

IV. gr. 0,2452 di sostanza fornirono cc. 22,5 di azoto, misurati alla pressione di mm. 758 ed alla temperatura di 15°.

V. gr. 0,2504 di sostanza fornirono cc. 24 di azoto, misurati alla temperatura di 15°,5 ed alla pressione di mm. 762,5.

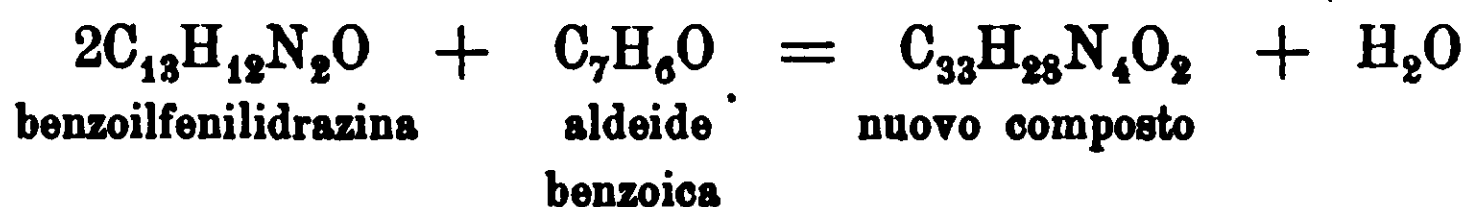
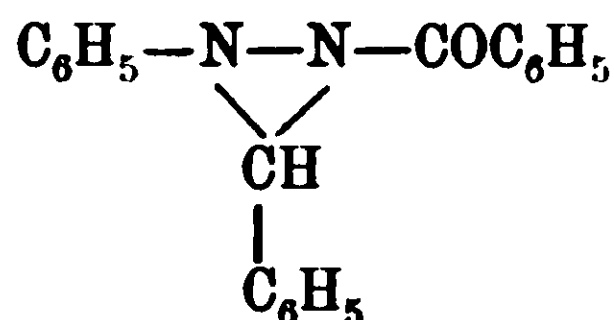
In 100 parti:

	calcolato per $C_{33}H_{28}N_4O_2$		trovato I.	II.	III.	IV.	V.
C_{33} =	396	77,34	77,6	77,2	—	—	—
H_{28} =	28	5,47	6,1	5,7	—	—	—
N_4 =	56	10,94	—	—	10,52	10,7	11,2
O_2 =	32	6,25	—	—	—	—	—
	512	100,00					

La reazione avviene dunque secondo l'equazione:

$$\underset{\text{benzoilfenilidrazina}}{2C_{13}H_{12}N_2O} + \underset{\text{aldeide benzoica}}{C_7H_6O} = \underset{\text{nuovo composto}}{C_{33}H_{28}N_4O_2} + H_2O$$

La formola

$$C_6H_5{-}N{-}N{-}COC_6H_5 \quad (\text{N e N legati a } CH{-}C_6H_5)$$

dell'altro prodotto di condensazione previsto richiede invece per cento:

Carbonio	80,00
Idrogeno	5,33
Azoto	9,34

Il prodotto di condensazione è pochissimo solubile in alcool, etere, cloroformio e benzolo; nell'acido acetico glaciale si scioglie facilmente per leggiero riscaldamento; la soluzione che ha un colore rosso cipolla, evaporata nel vuoto, lascia un residuo grigio-azzurrognolo che fonde verso 180°; questo prodotto è il corpo primitivo, ma

impuro; infatti si sciolse lentamente in benzolo, dal quale cristallizzò per raffreddamento in fiocchi bianchi fusibili a 210^0 annerendosi.

La sostanza si scioglie facilmente a freddo in acido solforico concentrato puro con colorazione rossa; versando la soluzione in acqua, precipitano dei fiocchi azzurrognoli, che furono filtrati e seccati nel vuoto; il filtrato cedette all'etere una piccola quantità di acido benzoico; però la maggior parte del prodotto era rimasto inalterato, e cristallizzò dal benzolo bollente in fiocchi bianchi fusibili a 215^0.

Se si riscalda il prodotto di condensazione con acido cloridrico concentrato fino all' ebollizione, il liquido si colora dapprima in azzurrognolo e poi, per prolungata ebollizione, in bruno. Dopo il raffreddamento si filtrò; dal filtrato si estrasse con etere una piccolissima quantità di acido benzoico fusibile a 121^0; per aggiunta di ammoniaca al liquido acido estratto con etere si ebbero solamente tracce di un corpo fioccoso giallo-bruno. Il prodotto primitivo era rimasto quasi completamente inalterato anche dopo molte ore di ebollizione; dal benzolo si separò in fiocchi fusibili a 215^0. Con potassa alcoolica la saponificazione avviene invece rapidamente; si potè isolare un prodotto cristallino fusibile a 90-92^0, che sarà studiato in seguito.

La preparazione del prodotto di condensazione secondo il metodo precedentemente descritto mi riuscii soltanto con un solo campione di aldeide benzoica; tutti i numerosi tentativi fatti in seguito per ottenere il composto per riscaldamento diretto dell' aldeide colla benzoilfenilidrazina riuscirono completamente infruttuosi. Riscaldai il miscuglio dei due corpi a diverse temperature fino a 200^0 per molte ore, impiegando in alcune esperienze un eccesso di aldeide, in altre un eccesso di derivato benzoilico senza riuscire però ad ottenere il corpo già descritto; la massa diveniva sempre liquida come nelle precedenti esperienze, ma per raffreddamento cristallizzava inalterata la β-benzoilfenilidrazina che dopo una sola cristallizzazione dall'alcool fondeva esattamente a 167-168^0.

Feci anche alcune esperienze impiegando aldeide benzoica proveniente dal composto col bisolfito che preparai e purificai io stesso

colla massima cura lavandolo con alcool e cristallizzandolo ripetutamente dall' acqua; ma ottenni del pari risultati negativi. Ciò dimostra che nelle prime esperienze la condensazione avvenne per l'azione di una sostanza contenuta nell'aldeide benzoica.

II. β-*Benzoilfenilidrazina ed aldeide benzoica in presenza di disidratanti.*

Le due sostanze reagiscono energicamente in presenza di acido ossalico anidro [1] già alla temperatura del bagno maria; nella reazione si formano diversi corpi, fra i quali non riscontrai però il prodotto di condensazione già descritto. Questo si forma se si riscalda la benzoilfenilidrazina con l'aldeide benzoica in presenza di cloruro di zinco; per 5 gr. di derivato benzoilico s'impiegarono gr. 4 di aldeide [2] e gr. 2,5 di cloruro di zinco polverizzato. Si riscaldò in bagno d'olio fra 160° e 170°. Per raffreddamento si ebbe una massa pastosa, bruna, trasparente, amorfa; si sciolse il prodotto in alcool bollente e si abbandonò la soluzione all'evaporazione spontanea. Lentamente si separò una sostanza cristallina che fu lavata con alcool e poi sciolta in una maggiore quantità di alcool bollente. Dalla soluzione concentrata a b. m., si separò la sostanza perfettamente bianca sotto forma di granellini; fondeva annerendosi a 212-215°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,1712 di sostanza fornirono gr. 0,4844 di anidride carbonica e gr. 0,0940 di acqua.

II. gr. 0,3532 di sostanza diedero cc. 34,5 di azoto, misurati alla temperatura di 23° ed alla pressione di mm. 768.

III. gr. 0,3276 di sostanza diedero cc. 32,8 di azoto, misurati alla pressione di mm. 766 ed alla temperatura di 22°.

In 100 parti:

(1) Sull'impiego dell'acido ossalico anidro come disidratante v. Anschütz, Berichte d. deutsch. chem. Gesell., 17, 1078.

(2) In queste esperienze s'impiegò naturalmente aldeide benzoica che da sola non reagiva con la benzoilfenilidrazina.

		calcolato per $C_{33}H_{28}N_4O_2$	trovato I.	II.	III.
C_{33} =	396	77,34	77,1	—	—
H_{28} =	28	5,47	6,0	—	—
N_4 =	56	10,94	—	11,12	11,4
O_2 =	32	6,25	—	—	—
	512	100,00			

Questi risultati confermano l'identità della sostanza ottenuta in presenza di cloruro di zinco col prodotto di condensazione già descritto; i due corpi si trasformano nello stesso derivato benzoilico per azione del cloruro di benzoile.

III. *Azione dell' anidride acetica sul prodotto di condensazione.*

Il miscuglio dei due corpi riscaldato in bagno d'olio a 150-160° si resinifica. Riscaldando invece il prodotto di condensazione con un grande eccesso di anidride acetica a bagno salato per alcune ore, si ebbe un liquido giallognolo, dal quale per raffreddamento non si separò sostanza cristallina; versando in acqua, precipitò un olio che per raffreddamento con un miscuglio di sale e neve si trasformò lentamente in una massa cristallina giallognola, che fu sciolta in alcool e poi precipitata con acqua. Si ebbe una sostanza fioccosa meno colorata che fu seccata su acido solforico e poi riscaldata a ricadere con benzolo a bagno maria; la sostanza dapprima si fuse e poi dopo alcune ore si solidificò di nuovo e divenne quasi bianca. Si filtrò a caldo; dal benzolo si separarono tracce di materia resinosa. Il prodotto insolubile in benzolo fu sciolto in alcool bollente, dal quale si separò per raffreddamento al fondo del bicchiere sotto forma di una pellicola costituita da minutissimi cristalli. Si ebbero per cristallizzazione frazionata tre porzioni fusibili a 257°, che furono riunite e seccate nel vuoto su acido solforico.

All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola di un derivato biacetilico:

I. gr. 0,2224 di sostanza diedero gr. 0,606 di anidride carbonica e gr. 0,111 di acqua.

II. gr. 0,1958 di sostanza fornirono cc. 17,2 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 27°.

In 100 parti :

		calcolato per $C_{33}H_{26}N_4O_2(COCH_3)_2$	trovato I.	trovato II.
C_{37} =	444	74,50	74,31	—
H_{32} =	32	5,37	5,54	—
N_4 =	56	9,40	—	9,7
O_4 =	64	10,73	—	—
	596	100,00		

Il derivato biacetilico è l' unico prodotto della reazione; dalle sue acque madri non si ebbe infatti che una sostanza fusibile a 256°.

IV. *Azione del cloruro di benzoile sul prodotto di condensazione.*

Si riscaldò a b. m. un miscuglio di gr. 4,5 di prodotto di condensazione puro con gr. 10 di cloruro di benzoile; appena incominciò lo sviluppo di acido cloridrico la massa si colorò in rosso violetto e si liquefece completamente a poco a poco. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, si ebbe un liquido bruno che per raffreddamento con sale e neve si rapprese in una densa poltiglia di cristalli; a temperatura ordinaria la massa divenne però di nuovo liquida. Agitando con etere si separò una polvere quasi bianca, che fu lavata sul filtro con nuovo etere e poi trattata a caldo ripetutamente con benzolo, che veniva filtrato a caldo ogni due o tre ore. Dalle soluzioni benzoliche si separò per raffreddamento una sostanza fioccosa bianca; ne ebbi sette porzioni, di cui la prima fondeva con decomposizione a 110-115°, la 2ª, la 6ª e la 7ª fondevano senza decomporsi a 165-166°, la 3ª, la 4ª e la 5ª a 168-169°. Tutte le porzioni, eccetto la prima che era del resto in piccolissima quantità, furono riunite e cristallizzate dal benzolo. Il prodotto ottenuto fondeva a 168-169° e diede all' analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2488 di sostanza fornirono gr. 0,711 di anidride carbonica e gr. 0,1218 di acqua.

II. gr. 0,2832 di sostanza diedero cc. 17,9 di azoto misurati alla pressione di 762 mm. ed alla temperatura di 21°.

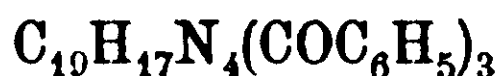
III. gr. 0,2704 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto misurati alla pressione di 759 mm. ed alla temperatura di 21°.

IV. gr. 0,2546 di sostanza diedero cc. 16,7 di azoto, misurati alla pressione di 766 mm. ed alla temperatura di 19°.

In 100 parti:

		calcolato per $C_{19}H_{16}N_4(COC_6H_5)_4$	trovato I.	II.	III.	IV.
C_{47} =	564	78,33	77,93	—	—	—
H_{36} =	36	5,00	5,40	—	—	—
N_4 =	56	7,78	—	7,2	7,5	7,6
O_4 =	64	8,89	—	—	—	—
	720	100,00				

La formola di un derivato tribenzoilico

$$C_{19}H_{17}N_4(COC_6H_5)_3$$

richiede per cento:

Carbonio	77,92
Idrogeno	5,19
Azoto	9,09

I risultati delle esperienze sull'azione dell'anidride acetica e del cloruro di benzoile sul prodotto di condensazione provano che questo corpo contiene due gruppi immidici.

Trattando con cloruro di benzoile la sostanza ottenuta per azione della benzoilfenilidrazina sull' aldeide benzoica in presenza di cloruro di zinco, si osserva in sul principio anche una colorazione rosso-violetta della massa. Dal benzolo si separò una sostanza bianca fusibile a 168°, che all'analisi diede questi risultati:

Gr. 0,1768 di sostanza fornirono cc. 12,5 di azoto, misurati alla pressione di mm. 768 ed alla temperatura di 27°.

In 100 parti:

	calcolato per il tetrabenzoilderivato	trovato
Azoto	7,78	7,88

V. *Azione dell'acido nitroso sul prodotto di condensazione.*

Sul comportamento del prodotto di condensazione con l' acido nitroso furono fatte alcune esperienze preliminari che descrivo brevemente.

Alla soluzione alcoolica fredda del prodotto aggiunsi dapprima acido cloridrico fumante e poi a poco a poco la quantità calcolata di nitrito sodico sciolto in pochissima acqua. Dopo molte ore di riposo diluii la soluzione con molt'acqua; precipitò un olio che fu estratto con etere.

La soluzione eterea contenente un po' d' alcool fu seccata con idrato potassico senza lavarla prima con acqua; una parte della potassa si sciolse. Distillato l'etere ebbi un residio solido che era un miscuglio di idrato potassico e di una sostanza organica che dall'alcool si separò in aghi fusibili a 91-92°.

Questa sostanza non è il prodotto diretto dell'azione dell' acido nitroso sul prodotto di condensazione, ma si forma per l' azione della potassa alcoolica sulla sostanza oleosa. Infatti, se prima di aggiungere la potassa, si agita la soluzione eterea ripetutamente con acqua, e poi si secca e si distilla l'etere, si ottiene un residuo oleoso di colore giallo bruno e di odore aromatico. Questo corpo è pochissimo stabile; si decompone anche in soluzione a temperatura ordinaria con sviluppo di vapori nitrosi; la decomposizione è violenta se si distilla a b. m. la soluzione eterea; nel distillato si constatò la presenza dell' acido nitroso. Se si fa evaporare lentamente a temperatura ordinaria l'etere, si ha una sostanza cristallina fusibile a 90-91°, che molto probabilmente è identica a quella ottenuta nella precedente esperienza.

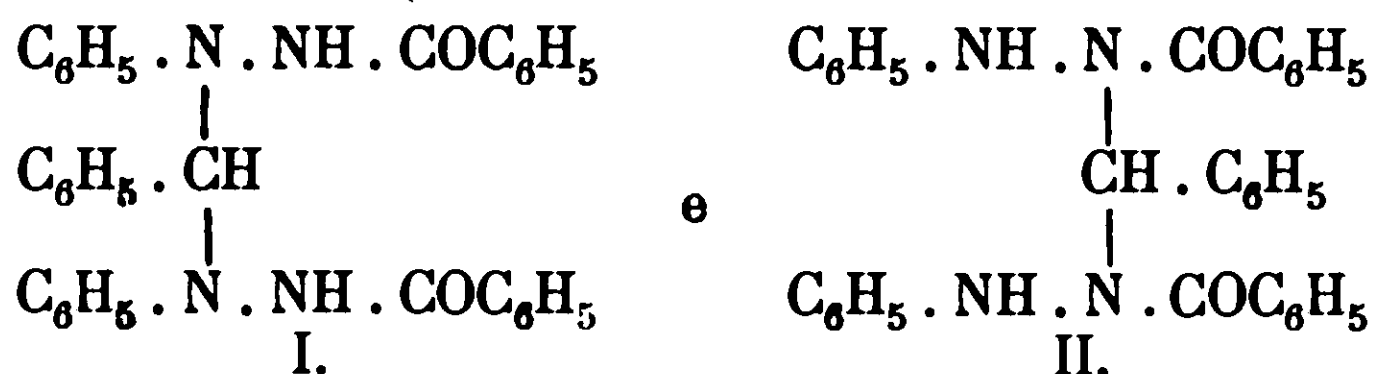
Risultati diversi si ottengono se si fa agire l' acido nitroso sul prodotto di condensazione sciolto nell' acido acetico glaciale; ottenni acido benzoico ed una sostanza solida rossastra.

Riscaldando per molte ore a b. m. la soluzione del prodotto di condensazione in acido acetico glaciale, non si forma acido benzoico.

Per mancanza di materiale non mi fu possibile chiarire la natura dei prodotti dell'azione dell' acido nitroso. Spero di poter quanto prima ritornare sull'argomento.

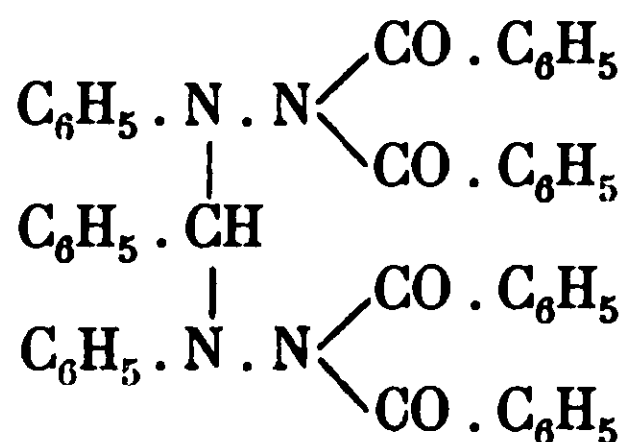
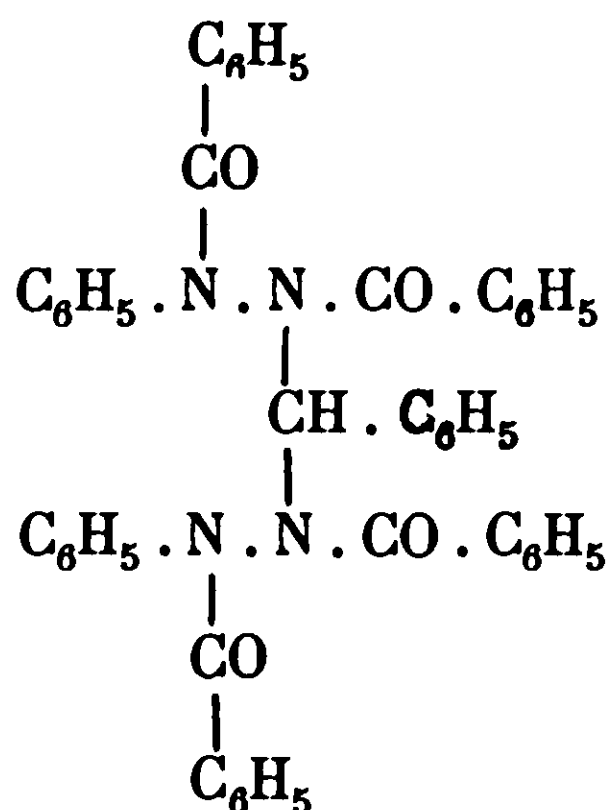
Per determinare la struttura del prodotto di condensazione io ho già fatto alcune esperienze, ma finora non ho ottenuto risultati soddisfacenti.

A questo composto possono competere, come feci già rilevare, due formolo di costituzione diverse, cioè :

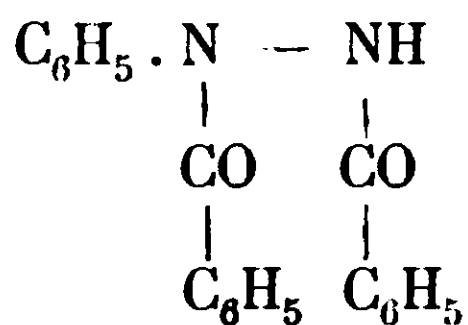
$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N . NH . COC_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . N . NH . COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad \text{I.} \end{array} \quad e \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . NH . N . COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . NH . N . COC_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad \text{II.} \end{array}$$

Al derivato tetrabenzoilico già descritto può per conseguenza spettare la formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N . N\langle^{CO . C_6H_5}_{CO . C_6H_5} \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . CH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . N . N\langle^{CO . C_6H_5}_{CO . C_6H_5} \end{array}$$

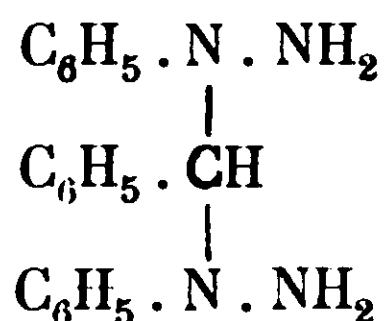
oppure la seguente :

$$\begin{array}{l} \quad\quad C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CO \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 . N . N . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5 . N . N . CO . C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CO \\ \quad\quad | \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array}$$

Un corpo costituito secondo quest' ultima formola poteva formarsi per l'azione dell'aldeide benzoica sulla dibenzoilfenilidrazina,

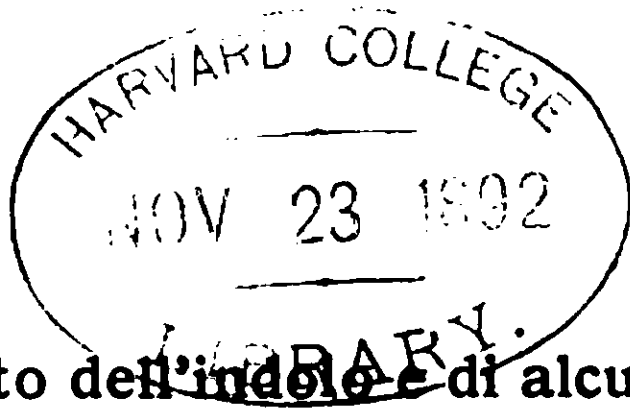
alla quale in base alle esperienze di J. Tafel si deve attribuire la formola di struttura

$$\begin{array}{ll} C_6H_5 . N & - NH \\ \quad\;\; | & \;\; | \\ \quad\;\; CO & \;\; CO \\ \quad\;\; | & \;\; | \\ \quad\;\; C_6H_5 & \;\; C_6H_5 \end{array}$$

L'aldeide benzoica e la dibenzoilfenilidrazina non reagiscono però neppure per prolungato riscaldamento in tubo chiuso a 200-220^0; operando in presenza di cloruro di zinco oppure di acido ossalico ottenni prodotti resinosi che non riuscii a purificare.

Per l' azione del cloruro di benzale $C_6H_5 . CHCl_2$ sulla sodio-fenilidraziua spero ottenere un composto dalla formola

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N . NH_2 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . CH \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 . N . NH_2 \end{array}$$

e da questo, per l' azione del cloruro di benzoile, il prodotto di condensazione oppure il suo isomero.

Mi propongo inoltre di studiare l' azione della β-benzoilfenidrazina sopra altre aldeidi; con aldeide salicilica ho già ottenuto una sostanza che dall' alcool si separa in bellissimi cristalli fusibili a 174^0.

Palermo. Istituto chimico della R. Università. Giugno 1892.

Sul comportamento dell'indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult;

memoria di A. FERRATINI e di F. GARELLI.

(*Giunta il 26 giugno 1892*).

È noto, che l' abbassamento nel punto di congelamento delle soluzioni, non corrisponde sempre a quello richiesto dalla formola di van't Hoff

$$0{,}02 \frac{T^2}{W} ,$$

che ci esprime la depressione in funzione della temperatura assoluta di fusione del solvente e del suo calore latente di fusione.

Le eccezioni alla teoria si esplicarono in due modi opposti. Talune sostanze e precisamente gli elettroliti disciolti in acqua, cagionarono una depressione alta in modo anormale; ed è noto che il loro comportamento trovò una spiegazione piana e soddisfacente nella teoria della dissociazione elettrolitica.

All'incontro molte sostanze organiche, specialmente in soluzione benzolica, diedero una depressione molecolare troppo piccola, dalla quale risulterebbe un peso molecolare troppo elevato. Ricorderemo in proposito le eccezioni riscontrate per le soluzioni benzoliche del tiofene, del fenolo, dell' alcool, degli acidi, delle ossime e del pirrolo, osservate da Paternò [1], Beckmann [2] e Magnanini [3]. Queste anomalie vennero attribuite alle reciproche attrazioni, che esistono tra le molecole delle sostanze disciolte e fra queste e quelle del solvente; si ricorse quindi per spiegarle alla ipotesi molto probabile della formazione di aggregati molecolari, che il solvente non riesce a scindere in modo completo. La parte importante, che spetta al solvente rispetto al limite di dissociazione, che può esser raggiunto da questi aggregati molecolari, è molto evidente, quando si consideri, che nella maggior parte dei casi i

(1) Gazz. chim. ital. XIX, 640.
(2) Zeitschrift f. phys. Chemie II, 715.
(3) Gazz. chim. ital. XIX, 141.

valori dei pesi molecolari vanno avvicinandosi tanto più ai valori normali quanto più diminuisce la concentrazione della soluzione.

In questi ultimi anni però, l'esame accurato di alcune di queste anomalie servì al van't Hoff ([1]) quale punto di partenza per lo sviluppo di una teoria intorno alla formazione di soluzioni solide. Secondo questa teoria lo depressioni molecolari troppo piccole sarebbero in certi casi dovute al fatto, che si separa invece del puro solvente una soluzione solida della sostanza nel solvente. In altre parole, all'atto del congelamento, la sostanza disciolta si ripartisce proporzionalmente tra il solvente liquido e quello cho si solidifica, ed il van't Hoff dà il nome di soluzione solida al complesso solido omogeneo dei due corpi, che così viene a separarsi dal liquido.

È facile dimostrare, basandosi sulla premessa che il punto di fusione ò la temperatura alla quale le tensioni massimo di una sostanza allo stato solido ed allo stato liquido vengono ad essere uguali, che quando si avesse una soluzione solida in contatto con puro solvente liquido, si osserverebbe un innalzamento nel punto di fusione di questo solvente. Questo caso è quasi impossibile a realizzarsi in pratica. Se invece la sostanza disciolta si ripartisce tra il solvente liquido e quello che cristallizza, la soluzione solida, che viene così ad essere in contatto con la soluzione liquida, avrà parimenti l' effetto di innalzarne il punto di fusione, e quindi diminuirà in una certa misura l'abbassamento che si dovesse avere nel punto di congelamento del solvente, in causa della sostanza in esso disciolta. Perciò nella maggior parte di questi casi si osserveranno ancora degli abbassamenti nel punto di congelamento delle soluzioni, ma questi saranno sempre minori di quelli richiesti dalla teoria.

La somiglianza di costituzione, che presentano alcune di queste sostanze anormali col solvente, e la facilità di formare con esso miscele isomorfe, rendono già molto verosimile l' ipotesi di van't Hoff. Questo eminente chimico ricorda molto opportunamente, che il tiofene non può separarsi, mediante cristallizzazione, dal benzolo e che il metacresolo, isomorfo col fenolo, dà, disciolto in questo solvente, una depressione molecolare di 48 invece che di 74.

([1]) Zeitschrift für phys. Chemie V, 322.

A. van Bijlert [1] in un lavoro pubblicato lo scorso anno, cercò con dati sperimentali dimostrare, che in alcuni dei casi citati si separa, assieme al solvente, parte della sostanza disciolta. Egli dimostrò, nel modo che vedremo in seguito, che congelando una soluzione benzolica di tiofene, i primi cristalli che si separano, contengono il tiofene nella proporzione di oltre a 10 parti su cento di sostanza disciolta.

Del pari facendo congelare una soluzione di β-naftolo in naftalina, che produce, come fu pure da noi verificato, un innalzamento nel punto di fusione del solvente, Bijlert trovò nei primi cristalli, che si separano una quantità di β-naftolo superiore alla concentrazione della soluzione. Analoghi risultati ebbe pure nel caso delle soluzioni di stagno in antimonio; non potè invece constatare il formarsi di una soluzione solida congelando il metacresolo sciolto nel fenolo.

Nell' intraprendere uno studio sul comportamento dell' indolo e di alcuni suoi derivati rispetto alla legge di Raoult, volemmo tener conto di questa teoria. Perciò oltre al benzolo ed all' acido acetico sperimentammo un altro solvente, la *naftalina*, che presenta coll'indolo maggior analogia di costituzione.

L' indolo ed i suoi derivati in soluzione benzolica danno valori perfettamente normali. All'indolo, che ha la costituzione di un pirrolo sostituito, spetta quindi lo stesso comportamento degli omologhi del pirrolo. Anche in soluzione acetica, come era da prevedersi, non si osservano anomalie. Ma se al benzolo si sostituisce come solvente la naftalina, si ritrova per l' indolo l' irregolarità già osservata da Magnanini [2] per il pirrolo in benzolo.

Ora, benchè non sia stato ancora dimostrato sperimentalmente, come fu fatto pel tiofene, che il pirrolo in soluzione benzolica nel congelare formi pur esso una soluzione solida, si deve ritenere che in questo fatto e non in altro, risieda la causa delle depressioni molecolari troppo basse osservate per le soluzioni benzoliche di questo corpo. Quest'asserzione è resa assai probabile tanto dall'analogia di costituzione, che passa tra pirrolo, tiofene e benzolo, quanto dal fatto, che ambedue i composti hanno comune la carat-

[1] Zeitschrift f. phys. Chemie VIII, 343.
[2] l. c.

teristica di subìre delle variazioni relativamente piccolissime col variare delle concentrazioni. Questa caratteristica, già richiamò l'attenzione di Paternò (1), tanto che egli riunì assieme queste due sostanze in una sola categoria, prevedendo che la deviazione dalla legge di Raoult presentata da esse, doveva avere una causa comune, diversa da quella che cagionava le irregolarità osservate per l'alcool, il fenolo e gli acidi, per le quali sostanze l'andamento del fenomeno rispetto al variare delle concentrazioni era del tutto differente.

Ma se è vero che l' analogia di costituzione tra solvente e sostanza influisca sulla formazione di queste soluzioni solide, era assai probabile, che una di queste si dovesse pure formare quando l' indolo fosse sciolto in naftalina, essendo evidente che questo idrocarburo sta all'indolo nella stessa relazione che passa tra benzolo e pirrolo.

L' esperienza verificò pienamente le nostre previsioni, perchè anche le soluzioni di *indolo in naftalina* mostrano, come quelle di pirrolo in benzolo, pressioni osmotiche troppo piccole, e danno quindi pesi molecolari troppo elevati.

Ci sembra inoltre degno di nota il fatto, che i valori dei pesi molecolari ottenuti sono più elevati a piccolissime concentrazioni e decrescono alquanto coll'aumentare di queste, arrivando poi ben presto ad un valore quasi costante. Sviluppando la sua teoria van't Hoff (2) ammise, che nei casi in cui ha luogo la formazione di soluzioni solide, la quantità di sostanza disciolta, che si separa assieme al solvente è proporzionale alla concentrazione; deve quindi il rapporto tra le depressioni osservate e quelle richieste dalla teoria essere costante, ed il valore del peso molecolare mantenersi, anche a differente concentrazione, ugualmente distante dal valore teorico. Ora pel tiofene e per il pirrolo ciò si verifica con sufficiente approssimazione e lo stesso si può dire pel caso dell'indolo, poichè a partire dalla concentrazione di 0,5 per cento, fino a quella del 7,5 per cento si osserva, che i valori dei pesi molecolari, benchè decrescenti, oscillano entro limiti molto ristretti. Per un'unica determinazione eseguita a concentrazione inferiore al 0,5 per cento,

(1) Gazz. chim. XIX, 672.
(2) l. c.

noi avremmo ottenuto un peso molecolare alquanto più elevato; ma devesi poi osservare che a così debole concentrazione, basta una piccolissima differenza di lettura dell'abbassamento termometrico, compresa entro i limiti possibili di errore, per avere rimarchevoli divarii nel valore dei pesi molecolari.

L' *α-metilindolo* sciolto in naftalina dà una depressione normale, analogamente ad alcuni prodotti di sostituzione del pirrolo in soluzione benzolica.

Il *β-metilindolo* si comporta invece in modo del tutto analogo all' indolo, col quale del resto mostra anche analogie chimiche e fisiche strettissime. È degno di nota il fatto che l'odore dello scatolo si avvicina molto più di quello dell' α-metilindolo al caratteristico odore dell'indolo, col quale manifesta i più intimi rapporti sotto l'aspetto chimico. Lo scatolo è come l'indolo meno resistente dell' α-metilindolo all'azione degli acidi minerali; si osserva poi che oltre all'indolo danno vere nitrosoammine soltanto quelli tra i suoi omologhi che, come lo scatolo, contengono i radicali alcoolici in posizione β, oppure nelle posizioni α e β. L'analogia di comportamento chimico fra indolo e scatolo trova dunque perfetto riscontro anche nei fenomeni di congelamento delle loro soluzioni.

L' *α-β-dimetilindolo*, che ritiene sia delle proprietà dell' α-metilindolo che di quelle dello scatolo, dà pesi molecolari che stanno in mezzo tra quelli normali dell' α-metilindolo e quelli troppo elevati del β-metilindolo.

Oltre a questi derivati indolici noi abbiamo estese le nostre osservazioni anche al *carbazolo* ed all' *indene*. La depressione molecolare fornita dal carbazolo sciolto in benzolo fu osservata da Paternò [1] e trovata normale. Tra carbazolo e naftalina passa la medesima relazione, che esiste tra l'indolo ed il benzolo. Si poteva quindi ritenere che gli abbassamenti molecolari dati dal carbazolo sciolto in naftalina sarebbero stati normali. Le nostre previsioni furono confermate dall'esperienza.

È possibile invece che si ottengano di nuovo coefficienti d'abbassamento troppo piccoli per le soluzioni del carbazolo in fenantrene, poichè questo idrocarburo per la sua costituzione chimica

[1] Gazz. chim. XIX, 655.

sta al carbazolo nello stesso rapporto, che passa rispettivamente tra il benzolo e la naftalina ed il pirrolo e l'indolo.

L'analogie dell'indolo coll'indene si palesa anche nel loro comportamento rispetto alla legge di Raoult. In soluzione benzolica si hanno valori normali, in soluzione di naftalina si ripetono invece, nello stesso ordine, le irregolarità presentate dall' indolo. Tuttavia per l'indolo i valori dei pesi molecolari si accostano più sensibilmente al numero richiesto dalla formola C_9H_8.

La notevole anomalia già accennata, che presenta il β-*naftolo* sciolto in naftalina, e che noi pure potemmo conformare, c'indusse a sperimentare l' α-naftolo. Questo composto, a differenza del suo isomero, non innalza il punto di fusione della naftalina, ma produce invece in questo solvente una depressione molecolare, che è al disotto di quella richiesta dalla teoria. Dopo la dimostrazione data dal Bijlert, che nel caso del β-naftolo si forma realmente una soluzione solida in cui si riscontra una quantità di β-naftolo superiore alla concentrazione della soluzione impiegata, ci sembra di poter affermare, che anche l'anomalia dell' α-naftolo è cagionata dallo stesso fatto. Il diverso comportamento di questi due composti rispetto alla legge di Raoult, è molto probabilmente cagionato solo dalla diversa quantità relativa di ciascuno di essi, che nei singoli casi si separa assieme alla naftalina.

Le determinazioni in soluzione di benzolo e di acido acetico vennero eseguite con il solito apparecchio proposto dal Beckmann [1] e le letture degli abbassamenti termometrici furono fatte col noto termometro a scala arbitraria, diviso in centesimi di grado. Si seguirono esattamente le norme date dal Beckmann e si cercò sempre di evitare un troppo grande sovraraffreddamento. Il benzolo era puro, bolliva a $80^0,2$ e congelava a $+ 6^0$. L'acido acetico purificato per mezzo di parziali fusioni, congelava a gradi $16^0,5$.

Per le determinazioni in naftalina si fece uso del termometro a scala arbitraria, diviso in centesimi di grado, che è unito all' apparecchio proposto da Beckmann per determinare il peso molecolare delle sostanze col metodo del punto di ebollizione. L' apparecchio

(1) Zeit. f. phys. Chemie 2, 638.

col quale eseguimmo le nostre determinazioni si riduce ad un largo tubo d'assaggio a pareti robuste, di 25 a 28 mm. di diametro o di 11 a 12 cm. di lunghezza. In questo tubo il termometro è sospeso ed assicurato mediante tappo di sughero perforato, tappo che permette altresì il movimento dell' agitatore di platino per mezzo di una scanellatura laterale. Ci sembrò utile sopprimere in questo caso il bagno di aria esterno che si trova nell'apparecchio di Beckmann, perchè esso rende troppo lento il raffreddarsi della soluzione fusa. La soluzione veniva dapprima fusa introducendo il recipiente che la conteneva in un bagno di olio riscaldato, e poi lasciata raffreddare lentamente agitando con filo di platino, sospendendo l' apparecchio entro un bicchiere di acqua, mantenuta ad una temperatura inferiore di non più di un grado al p. di congelamento della soluzione. Il raffreddamento che si verificava al disotto del punto di congelamento della soluzione era costantemente di 0°,1 a 0°,25.

La naftalina impiegata era quella purissima proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, seccata perfettamente. Fondeva a 79°,60. Per ogni prova si impiegarono da 14 a 15 grammi di naftalina. I valori notati come temperature di congelamento sono sempre la media di almeno due letture, che fra di loro non differiscono che di mezzo o al massimo di un centesimo di grado.

Per rappresentare i risultati delle nostre esperienze abbiamo seguito il metodo più semplice e più usato, trascrivendo cioè gli abbassamenti termometrici osservati, i coefficienti di abbassamento dati da un grammo di sostanza in 100 grammi di solvente, ed i pesi molecolari ottenuti a diverse concentrazioni, riferiti a 1000 parti in peso di solvente.

Nelle determinazioni che si riferiscono alle soluzioni in benzolo, noi abbiamo preso, per calcolare i pesi molecolari quale abbassamento molecolare in questo solvente il valore 49 dato da Beckmann [1]; per le soluzioni in acido acetico il valore 39, e per quelle in naftalina il numero 70 dato da Eykmann [2], come quello che più si accosta al valore teorico calcolato colla formola di van't Hoff per mezzo del calore di fusione.

(1) Zeit. f. phys. Chemie II, 716.
(2) Zeit. f. phys. Chemie III, 114.

Indolo.

L'indolo fu purificato distillandolo in corrente di vapore acqueo e cristallizzandolo più volte dall'etere petrolico bollente. Fondeva a 52°.

Peso molecolare calcolato per $C_8H_7N = 117$.

In soluzione benzolica :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,5335	0°,230	0, 4311	113
II.	1,1146	0 ,480	0, 4306	114
III.	1,9671	0 ,835	0, 4244	115
IV.	3,2379	1, 335	0, 4120	118
V.	4,6789	1 ,870	0, 3996	122
VI.	6,3612	2 ,465	0, 3875	126
VII.	8,3870	3 ,145	0, 3749	130
VIII.	10,2138	3 ,730	0, 3651	134
IX.	12,5529	4 ,425	0, 3524	139

In soluzione di acido acetico :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,5942	0°,205	0, 3450	113
II.	1,9118	0 ,630	0, 3295	118
III.	3,8221	1 ,200	0, 3139	124
IV.	6,4084	1 ,960	0, 3058	127

In soluzione di naftalina :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,2877	0°,095	0, 3301	211
II.	0,5574	0 ,200	0, 3588	195
III.	0,8981	0 ,325	0, 3618	193
IV.	1,1716	0 ,430	0, 3671	190
V.	1,5270	0 ,580	0, 3797	185
VI.	2,3355	0 ,900	0, 3815	181
VII.	3,4529	1 ,340	0, 3880	180
VIII.	5,0413	1 ,960	0, 3886	181
IX.	7,4394	2 ,850	0, 3830	182

α-Metilindolo.

Questo composto fu purificato distillandolo in corrente di vapore acqueo e cristallizzandolo dall' etere petrolico bollente. Punto di fusione 60°.

Peso molecolare calcolato per $C_9H_9N = 131$.

In soluzione di benzolo :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,8919	0°,35	0, 3924	124
II.	1,5215	0 ,59	0, 3220	126

In soluzione di naftalina :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,4656	0°,240	0,5155	135
II.	1,0080	0 ,505	0,5000	138
III.	1,5384	0 ,755	0,4928	142
IV.	2,9027	1 ,430	0,4926	142
V.	4,9980	2 ,420	0,4842	144
VI.	6,3796	3 ,065	0,4804	145
VII.	7,9074	3 ,735	0,4723	148

β-Metilindolo.

Come il composto isomero fu purificato distillandolo in corrente di vapore acqueo e cristallizzandolo ripetutamente dall' etere petrolico bollente. Puuto di fusione, 95°.

Peso molecolare calcolato per $C_9H_9N = 131$.

In soluzione di benzolo :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,7678	0 ,805	0,3972	123
II.	1,5788	0 ,610	0,3863	126

In soluzione di naftalina :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,2085	0°,065	0,8117	222
II.	0,5099	0 ,165	0,8255	216
III.	1,5970	0 ,560	0,8569	199
IV.	2,7560	0 ,980	0,8555	196
V.	4,0761	1 ,460	0,3557	195
VI.	5,2181	1 ,875	0,8598	194

α-β-Dimetilindolo.

Fn preparato col metodo indicato da E. Fischer, riscaldando a 220-230°, l'acido metilindolacetico. Il prodotto, distillato due volte in corrente di vapore acqueo, venne purificato cristallizzandolo molte volte dall'etere petrolico bollente. Fondeva a 104-105°.

Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_{11}N = 145$.

Non abbiamo sperimentato che in soluzione di naftalina :

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,4830	0°,185	0,4272	164
II.	0,5858	0 ,225	0,4199	166
III.	1,1980	0 ,495	0,4149	168
IV.	2,7493	1 ,180	0,4119	170
V.	4,2800	1 ,720	0,4018	174

Carbazolo.

Venne purificato cristallizzandolo più volte dall' alcool diluito. Fondeva a 236°. La soluzione di carbazolo in naftalina mostra nel congelare una grande e spiccata tendenza a sovraraffreddarei, ed osservammo molte volte avvenire separazione di cristalli senza che la colonna termometrica incominciasse subito a risalire. Perciò le temperature di congelamento notate nelle prime osservazioni, non concordavano fra di loro ed erano tutte al disotto di quelle richieste dalla teoria, per modo che si sarebbero dedotti da esse pesi molecolari troppo piccoli. Fu soltanto dopo aver ripetute molte volte successivamente la fusione ed il congelamento della soluzione con opportune cautele, che si arrivò ad un punto massimo della scala termometrica il quale essendo rimasto invariato in due successive determinazioni, venne ritenuto come vero punto di congelamento della soluzione.

I pesi molecolari ottenuti operando in tal modo concordano, come si vede sufficientemente, con il numero 167, richiesto dalla formola $C_{12}H_9N$.

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,8065	0°,325	0,4029	173
II.	1,9402	0 ,780	0,4020	174

Indene.

L'indene ([1]) venne purificato per distillazione frazionata. Impiegammo la porzione raccolta tra 177° e 178°,5 , temperatura data da G. Krämer ed A. Spilker ([2]) quale punto di ebollizione dell'indene.

([1]) L'indene che ha servito a queste esperienze venne messo gentilmente a mia disposizione dal Sig. Dott. G. Kraemer di Berlino, a cui sono lieto di porgere quì i miei sentiti ringraziamenti.

G. Ciamician.

([2]) Berl. Ber. XXIII, 3276.

Le soluzioni di questo corpo in naftalina, quando sono molto concentrate, mostrano la stessa tendenza a sovraraffreddarsi ora notata pel caso del carbazolo. A questo fatto ed al separarsi di cristalli prima che il termometro ricominci a salire, sono dovuti forse i valori sempre decrescenti ottenuti per i pesi molecolari dell' indene, mentre credevamo di arrivare presto, come per l' indolo, ad un numero pressochè costante.

Peso molecolare calcolato per $C_9H_9 = 116$.

Soluzioni benzoliche:

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolaro
I.	0,5470	0°,245	0,4479	109
II.	1,8561	0 ,600	0,4424	110,7
III.	2,0890	0 ,920	0,4404	111,2
IV.	8,5691	1 ,555	0,4328	118,1
V.	5,2208	2 ,245	0,4800	118,9
VI.	7,5182	8 ,195	0,4252	115,2

Soluzioni naftaliche:

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolaro
I.	0,8188	0°,135	0,4309	162
II.	0,6099	0 ,270	0,4427	158
III.	1,4058	0 ,685	0,4517	155
IV.	2,8672	1 ,080	0,4566	153
V.	8,6866	1 ,715	0,4718	148
VI.	4,9458	2 ,870	0,4791	147
VII.	7,5825	3 ,690	0,4866	144
VIII.	8,7994	4 ,410	0,5011	140

β-*Naftolo.*

Come già abbiamo detto era noto che questo composto sciolto in naftalina ne innalza il punto di congelamento, per una comu-

nicazione privata fatta da Eykmann ad A. van Bijlert ed accennata nel lavoro già citato di questo chimico. Siccome però nessuno di questi autori riporta in proposito dei numeri, che valgano a dimostrare in che modo e misura avviene questo innalzamento nel punto di fusione, abbiamo voluto constatare che il fenomeno si verificava anche per soluzioni a debolissime concentrazioni.

Noi abbiamo constatato che una soluzione di β-naftolo in naftalina della concentrazione appena del 0,3206 per cento, produce già un innalzamento di 0°,16 nel punto di fusiono di questo solvente.

α-Naftolo

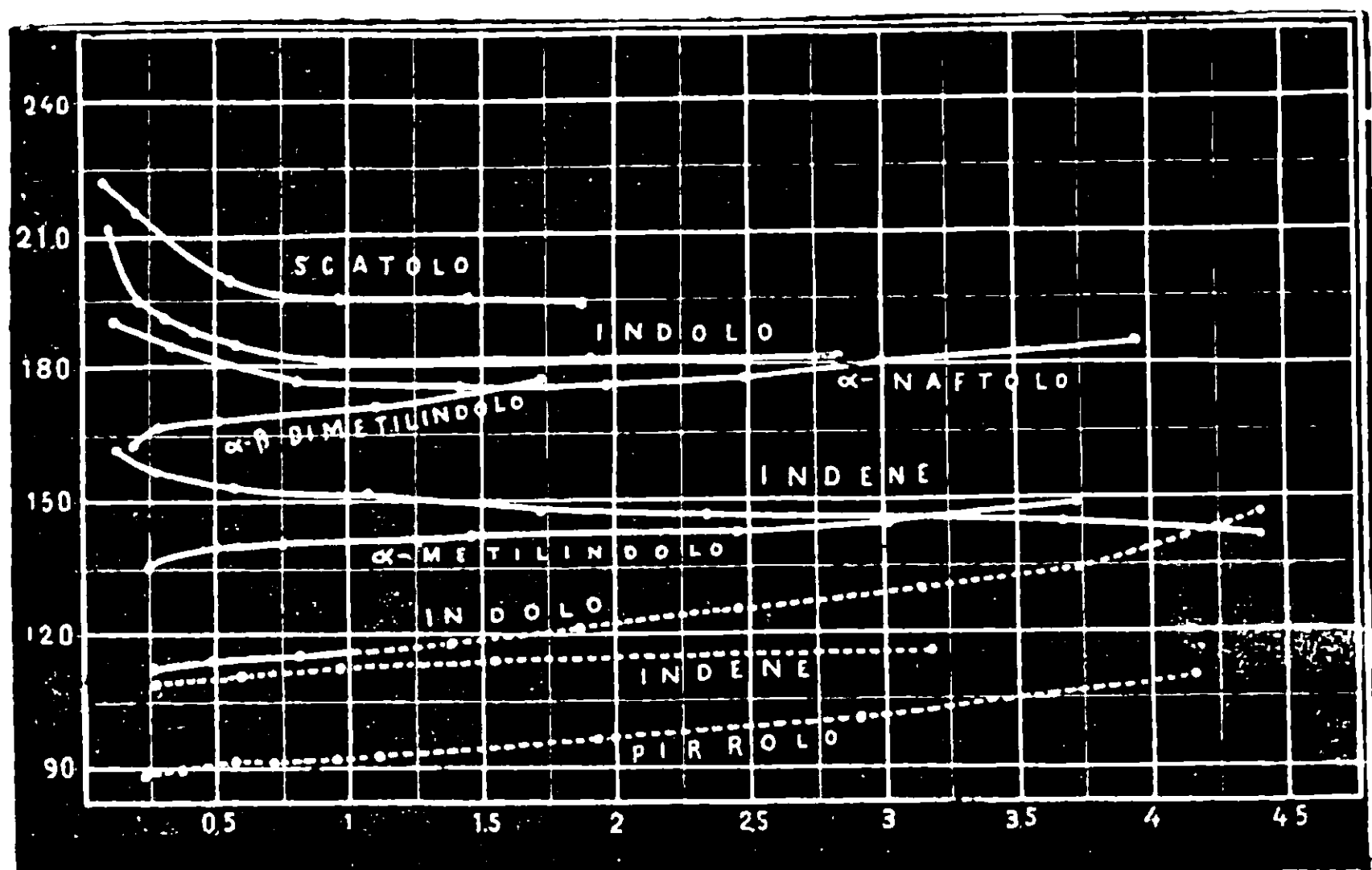
Questo composto venne purificato distillandolo in corrente di vapor d'acqua, e fu poscia cristallizzato ripetutamente dall'alcool. Fondeva a 94°.

Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_8O = 144$.

Soluzioni in naftalina:

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,3294	0°,120	0,3643	192
II.	0,3633	0 ,135	0,3716	189
III.	0,8897	0 ,335	0,3753	185
IV.	1,9648	0 ,780	0,3969	176
V.	3,6440	1 ,450	0,3979	175
VI.	4,9780	1 ,985	0,3987	175
VII.	6,3136	2 ,485	0,3935	177
VIII.	7,7838	2 ,995	0,3847	181
IX	10,4754	3 ,975	0,3794	184

Portando su un sistema di assi coordinati ortogonali, come ascisse gli abbassamenti termometrici e come ordinate i pesi mo-

lecolari trovati per una medesima sostanza, si ottengono delle curve il cui andamento è rappresentato dal seguente disegno:

Come si vede le curve, che si ottengono per lo scatolo, per l' indolo, l' α-naftolo e l' indene sono perfettamente analoghe e si caratterizzano per l'uniformità del loro andamento. Nel loro inizio esse sono tutte discendenti, ma presto si trasformano in linee rette quasi perfettamente orizzontali, che per ultimo accennano a risalire nuovamente, manifestandosi allora, pel fatto delle maggiori concentrazioni, l'influenza delle masse delle sostanze disciolte. Soltanto la curva che rappresenta l' andamento dei punti di congelamento nelle soluzioni naftaliche di indene, si mantiene decrescente; ma abbiamo già detto che questa diversità di comportamento è forse solo apparente essendo probabilmente dovuta alla difficoltà che vi ha di determinare gli abbassamenti termometrici delle soluzioni concentrate di indene in naftalina.

L' andamento del fenomeno per l' α-metilindolo è rappresentato da una curva che ascende lentamente e che assomiglia a quelle, che si ottengono in generale per le soluzioni benzoliche di sostanze, che producono depressioni normali. Lo stesso dicasi dell' α-β-dimetilindolo, che, come si vede, pel modo col quale avviene il fenomeno si avvicina maggiormente all' α-metilindolo, mentre d'altra parte assomiglia allo scatolo perchè i coefficienti di abbassamento da esso prodotti sono minori dei teorici. Le linee trat-

teggiate rappresentano le determinazioni fatte in soluzione benzolica, ed in questa l'indolo e l'indene sono rappresentati da linee quasi rette, ascendenti. Abbiamo creduto conveniente costruire anche la curva, che rappresenta l'andamento del pirrolo in soluzione benzolica, che non è stata fatta da Magnanini, affinchè la si potesse comparare con quelle date dai derivati indolici.

I risultati delle nostre esperienze ci sembrano degni di considerazione, perchè uniti ai fatti già noti e discussi, rendono molto probabile, che realmente in molti casi, la spiccata analogia tra solvente e sostanza disciolta determini la formazione di una soluzione solida. In tale caso è naturale che queste soluzioni non producano depressioni normali, poichè la legge osmotica di van't Hoff nel suo fondamento teorico presuppone la separazione del puro solvente.

Se però si vuole appoggiare con dati sperimentali questa teoria, si incontra una difficoltà pratica nel fatto già notato da A. van Bijlert, che non è possibile eseguire una separazione netta dei cristalli, che si depongono nei primi momenti in cui avviene il congelamento di una soluzione, dalla porzione di questa, che rimane liquida. Nella massa cristallina rimane sempre impigliata una certa quantità del liquido, epperò sottoponendo ad analisi i cristalli separati da una soluzione in naftalina di qualsiasi sostanza, che produca depressioni normali, si riscontra sempre in essi una quantità relativamente grande della sostanza disciolta.

Il van Bijlert riuscì a dimostrare che realmente il tiofene congela col benzolo, aggiungendo alla soluzione del tiofene, quantità nota di altra sostanza, che invece segue regolarmente la legge di Raoult e precisamente in alcune prove la difenilammina, in altre il jodio. Eseguendo poi determinazioni quantitative delle due sostanze sia nella massa cristallina separata, che nella soluzione madre, si hanno i dati necessari per constatare se effettivamente il tiofene entra nella composizione dei cristalli allo stato di soluzione solida. Infatti, la quantità di sostanza, che ha comportamento normale e che si riscontra nella massa cristallina è da ascriversi tutta a liquido trattenuto per adesione ai cristalli, e sarà nota quindi con una certa approssimazione, la quantità di soluzione madre,

che meccanicamente vien da essi trattenuta. Questo concetto è pure quello che servì di base alle nostre esperienze, colle quali crediamo di esser riusciti, più brevemente del Bijlert, ma con uguale approssimazione, al fine che ci eravamo proposti.

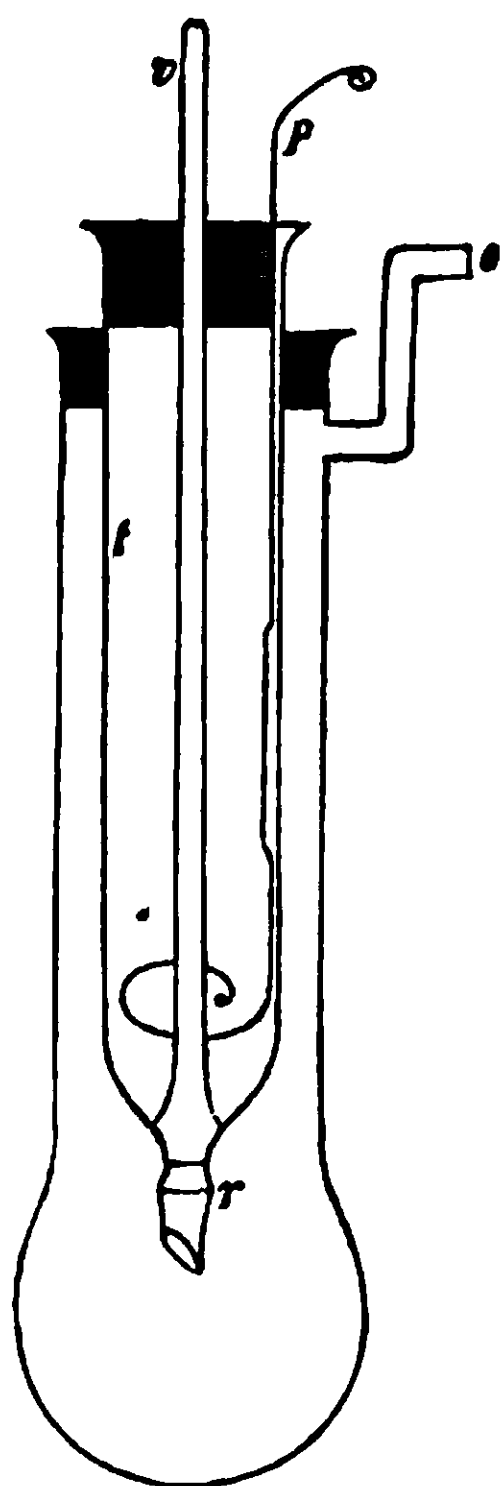
Noi ritenemmo sufficiente far congelare parzialmente e successivamente in ispeciale apparecchio, atto a separare dal liquido i primi cristalli che si formano, quantità uguali di soluzioni in naftalina della stessa concentrazione di α-metilindolo e di indolo, e determinare poscia la proporzione di azoto contenuta nei cristalli, che si ebbe cura di raccogliere nelle diverse operazioni di confronto, in uguale quantità.

Siccome l' α-metilindolo produce depressioni normali, così la quantità che di questo vien trovata nei cristalli, si dovrà ascrivere tutta a soluzione trattenuta meccanicamente da essi. Si può ritenere, che una corrispondente quantità di indolo sia trattenuta per la stessa causa nel congelamento della soluzione di indolo in naftalina, purchè si operi sempre con lo stesso apparecchio e nelle medesime condizioni. Se l'indolo si separa realmente colla naftalina, la quantità che se ne troverà nella massa cristallina, sarà evidentemente superiore a quella di α-metilindolo.

Per sapere quanto indolo entri effettivamente nella composizione dei cristalli allo stato di soluzione solida, non dovremo far altro, che sottrarre dalla quantità totale di indolo trovata con l'analisi, quella che si deve ritonere trattenuta meccanicamente e che è nota per le analoghe determinazioni fatte sull' α-metilindolo o su qualsivoglia altra sostanza che dia depressioni normali. Come termine di confronto credemmo più conveniente scegliere l'α-metilindolo per l'analogia ch'esso presenta con l'indolo, sia per costituzione chimica, come per proprietà.

L' apparecchio, che ci servì ad effettuare queste separazioni di cristalli è analogo a quello ideato da Küster ([1]) per studiare il modo col quale avviene il congelamento di miscele isomorfe fuse. Però seguendo i suggerimenti datici dal collega Dott. C. U. Zanetti e pei quali sentiamo il dovere di ringraziarlo pubblicamente, modificammo l'apparecchio nelle sue parti essenziali, per modo da renderlo molto più atto allo scopo.

([1]) Zeit. f. phys. Chemie VIII, 577.

Esso è costituito del tubo di vetro cilindrico *t* aperto alle due estremità, che venne nella parte inferiore, per mezzo di una strozzatura, ridotto a piccolo diametro, per modo da terminare con breve tubetto. Là dove il tubo si ristringe, le pareti di esso furono smerigliate e perciò una bacchetta di vetro *v*, che nella sua parte inferiore è foggiata a tappo leggermente conico e che è pur essa smerigliata, combacia perfettamente con queste pareti e quindi quando è abbassata chiude esattamente l'orifizio inferiore del tubo. Poco al disotto della bacchetta, trovasi la reticella *r* di platino o di ottone, che è saldata nelle pareti del tubetto. Il tappo di sughero, ehe chiude superiormente il tubo, porta nel mezzo un foro pel quale passa e può scorrere liberamente la bacchetta, che vien così mantenuta in posizione verticale, ed una scanalatura laterale, che permette il movimento dell'agitatore di platino *p*.

Il tubo *t* è contenuto ed assicurato mediante tappo a perfetta tenuta in altro vaso cilindrico più grande, rigonfiato nella parte inferiore che serve da serbatoio. Questo tubo esterno ha nella parte superiore una tubolatura laterale *e*, mediante la quale può esser messo in comunicazione con una pompa aspirante.

Dopo ciò il modo di funzionare di tale apparecchio non ha bisogno di altra descrizione. La naftalina viene introdotta nel tubo *t* e tutto l'apparecchio scaldato in bagno di acqua, finchè essa sia fusa. Sollevando con precauzione il tappo di sughero, senza smuovere la bacchetta *v*, vi si introduce allora la sostanza, che tosto si discioglie. Si lascia raffreddare lentamente il bagno e si agita continuamente la soluzione per mezzo del filo di platino. Quando si è separata la quantità presso a poco voluta di cristalli, si solleva la bacchetta di vetro *v* e si attiva un'aspirazione dalla tubulatura laterale *e*. La soluzione fusa scende rapidamente e si raccoglie nella parte rigonfiata del tubo esterno, mentre i cristalli sono trattenuti sulla reticella di platino.

La massa cristallina così separata veniva sciolta in etere, avendo cura di fare arrivare l' etere a poco a poco mediante lungo imbuto, soltanto sul fondo del tubo *t* e ciò per sciogliere esclusivamente i cristalli e non la naftalina che si trova sulle pareti, dovuta a soluzione sublimata o rimasta aderente ad esse.

Nel residuo dell' evaporazione della soluzione eterea, seccato e pesato, abbiamo determinato l'azoto.

I risultati di tre esperienze furono i seguenti:

I^a Esperienza.

A] *Soluzione di α-metilindolo in naftalina.*

Gr. 1,221 di α-metilindolo sciolti in 16 gr. di naftalina, ossia
Gr. 7,63 „ „ 100 „ „

Il peso dei cristalli separati è di gr. 1,02. Di questi, gr. 0,6545 fornirono 2,4 cmc. di azoto, misurati a 18^0,6 e 748 mm..

Essi contengono perciò:

3,96 p. cto di α-metilindolo .

B] *Soluzione di indolo in naftalina.*

Gr. 1,42 di indolo sciolti in 18,78 gr. di naftalina, ossia
Gr. 7,57 „ „ 100 „ „

Il peso dei cristalli raccolti è di gr. 1,23. Di questi, gr. 0,5228 fornirono 3,8 cc. di azoto, misurati a 17^0 ed a 752 mm..

Essi contengono quindi:

7,07 p. cto di indolo .

C] *Quantità di indolo allo stato di soluzione solida.*

A 3,96 parti di α-metilindolo corrispondono 3,50 parti di indolo. Quindi:

7,07—3,53 = 3,54 p. cto *indolo cristallizzato colla naftalina.*

II^a Esperienza.

A] *Soluzione di α-metilindolo in naftalina.*

Gr. 1,34 di α-metilindolo sciolti in 17 gr. di naftalina, ossia
„ 7,90 „ „ 100 „ „

Il peso dei cristalli raccolti è di gr. 0,820, dei quali gr. 0,5675 diedero 2,6 cc. di azoto, misurati a 17° ed a 750 mm..

I cristalli contengono quindi:

5 p. cto di α-metilindolo.

B] *Soluzione di indolo in naftalina.*

Gr. 1,36 di indolo sciolti in 17,30 gr. di naftalina, ossia
„ 7,90 „ „ 100 „ „

Il peso dei cristalli raccolti è di gr. 0,750, dei quali gr. 0,6822 fornirono 5,2 cc. di azoto, misurati a 16°,2 e 756 mm..

I cristalli contengono quindi:

7,49 p. cto di indolo .

C] *Quantità di indolo allo stato di soluzione solida.*

A 5 parti di α-metilindolo equilvalgono 4,46 parti di indolo.
Epperò:

7,49—4,46 = 3,03 p. cto *indolo cristallizzato colla naftalina.*

III^a Esperienza.

A] *Soluzione di α-metilindolo in naftalina.*

Gr. 1,50 di α-metilindolo sciolti in 18,60 gr. di naftalina, ossia:
„ 8,10 „ „ 100 „ „

Peso dei cristalli raccolti gr. 0,90, dei quali gr. 0,6020 fornirono 3 cc. di azoto, misurati a 22° e 753 mm..

Essi contengono quindi in 100 parti:

5,35 di α-metilindolo .

B] *Soluzione di indolo in naftalina.*

Gr. 1,49 di indolo sciolti in 18,60 gr. di naftalina, ossia:
„ 8,02 „ „ 100 „ „

Peso dei cristalli raccolti gr. 0,90, dei quali gr. 0,6116 fornirono 5 cc. di azoto, misurati a 16°,2 e 759 mm..

Essi contengono quindi in 100 parti :

7,82 di indolo .

C] *Quantità di indolo allo stato di soluzione solida.*

5,35 parti di α-metilindolo equivalgono a 4,77 parti di indolo.

Epperò :

7,82—4,77 = 3,05 per cento *indolo cristallizzato con la naftalina.*

Riportando a 100 parti di indolo i risultati ottenuti in queste determinazioni, si deduce che la quantità di indolo che cristallizzò assieme alla naftalina nelle tre prove, è uguale rispettivamente a

I	II	III
46	38	38 per cento

dell'indolo che trovasi in soluzione.

Una analoga separazione di cristalli e determinazione di azoto, venne eseguita sopra una soluzione di anilina in naftalina, per avere ancora un termine di confronto. Da una determinazione eseguita da Eykmann [1] si rileva, che gr. 0,166 di questa base sciolta in gr. 6,785 di naftalina, danno un abbassamento termometrico di 1^{0},74 dal quale si calcola il peso molecolare uguale a 98, essendo 93 quello teorico. Questa base ha quindi comportamento normale.

IVª Esperienza.

Soluzione di anilina in naftalina.

Gr. 2,1428 di anilina sciolti in gr. 20 di naftalina, ossia :
" 10,7140 . " " " 100 "

Peso dei cristalli separati gr. 0,78 dei quali gr. 0,4690 diedero 2,2 cc. di azoto, misurati a 22° e 764 mm..

Epperò in 100 parti :

3,62 di anilina .

(1) Zeit. f. phys. Chemie III, 114.

In tale modo ci paro di aver dimostrato che la causa dell' irregolarità presentata dall'indolo disciolto in naftalina, sia realmente dovuta al formarsi di una soluzione solida. Lo stesso fatto ci darà ragione parimenti delle irregolarità riscontrate nello scatolo, nell'α-β-dimetilindolo, nell'indene e nell'α-naftolo, sciolti in naftalina.

È però evidente che non sempre una minor depressione molecolare è da riferirsi a questo fatto. In alcuni casi è necessario ricorrere ad un'altra spiegazione.

Gli acidi organici diedero costantemente pesi molecolari troppo elevati e quasi doppi dei teorici, non solo in soluzione benzolica, ma altresì in soluzione di altri idrocarburi quali il *difenile*, il *difenilmetano* ed in altri solventi ancora quali l' *anetolo*, l' *azobenzolo* e la *toluidina* come risulta dalle esperienze di Eykmann [1]. La naftalina doveva a questo riguardo, comportarsi come i citati idrocarburi. Le esperienze di Fabiny [2], eseguite determinando l'abbassamento prodotto nel punto di fusione della naftalina dalle sostanze organiche in essa disciolte, provarono che effettivamente l' acido benzoico ed i suoi derivati, cagionarono una depressione molecolare anormale.

Ci sembrò utile ripetere le esperienze sull'acido benzoico determinando il punto di congelamento delle sue soluzioni in naftalina.

I due acidi α- e β-indolcarbonici sono entrambi quasi insolubili in benzolo, e perciò non ci fu dato sperimentare il loro comportamento rispetto alla legge di Raoult, in questo solvente. L' acido β-indolcarbonico è poi insolubile anche nella naftalina fusa, e soltanto per l'acido α-indolcarbonico potemmo eseguire alcune misure in questo solvente a piccole concentrazioni.

Ecco i risultati da noi ottenuti.

Acido benzoico.

Peso molecolare calcolato per $C_7H_6O_2 = 122$.

(1) Zeit. f. phys. Chem. IV, 49.
(2) ibid. III, 38.

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,5083	0°,190	0,3775	185
II.	1,0640	0 ,360	0,3383	206
III.	1,2886	0 ,410	0,3181	220
IV.	1,5458	0 ,460	0,2975	235
V.	2,3527	0 ,690	0,2932	238
VI.	3,5560	1 ,030	0,2896	241
VII.	4,9605	1 ,440	0,2903	241
VIII.	7,4140	2 .150	0,2810	241,8
IX.	8,6180	2 ,510	0,2912	241
X.	11,1100	3 ,240	0,2916	240

Acido α-indolcarbonico.

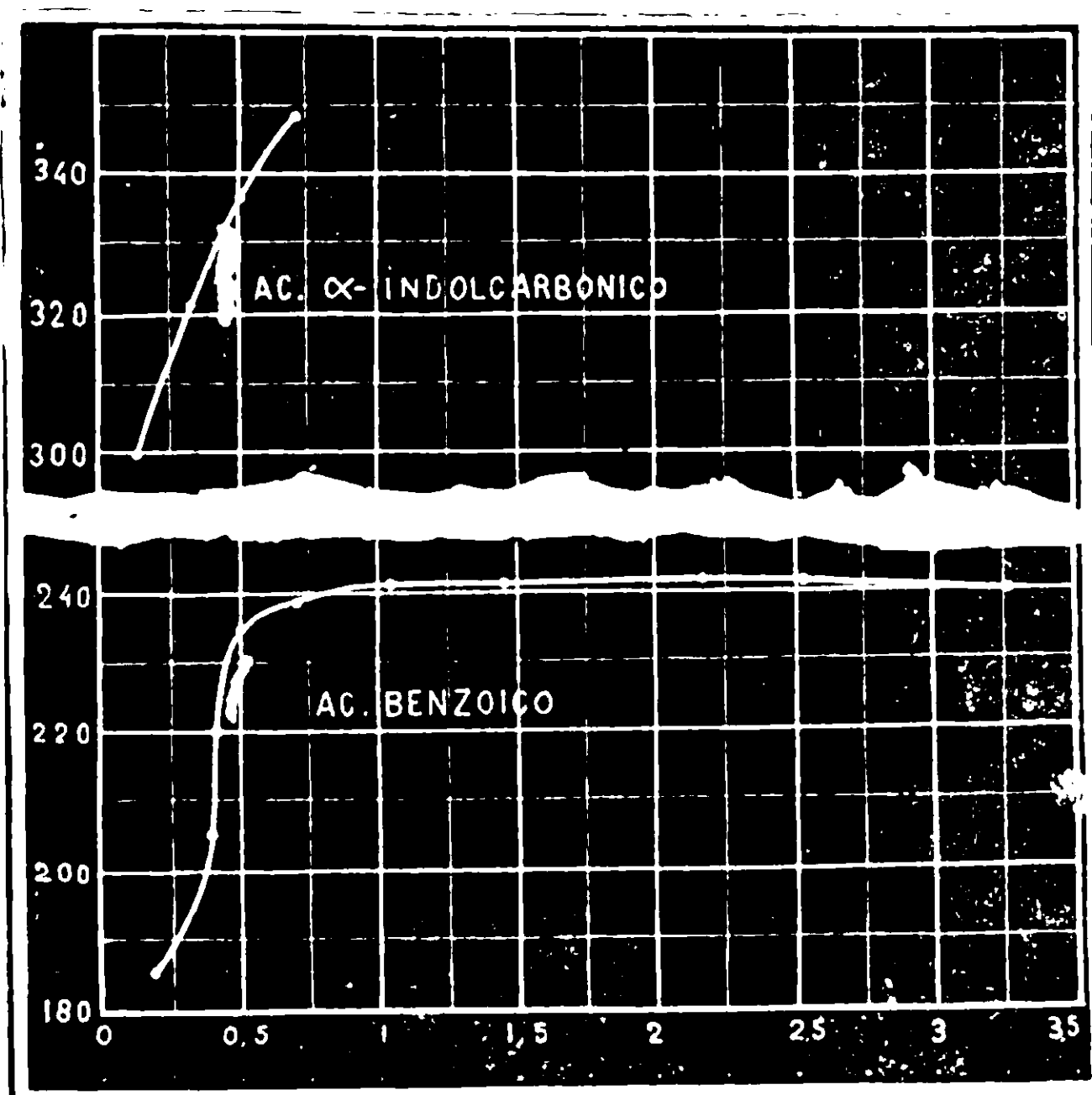
Fu preparato per fusione con potassa dell'α-metilindolo. L'acido greggio, decolorato bollendolo in apparecchio a ricadere con carbone animale in soluzione benzolica, si ottenne purissimo precipitandolo con etere petrolico dalla sua soluzione in benzolo, ed in fine cristallizzandolo da questo ultimo solvente. Fondeva a 103-104°.

Peso molecolare calcolato per $C_9H_7NO_2 = 161$.

	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Peso molecolare
I.	0,5800	0°,135	0,2327	300
II.	1,4244	0 ,310	0,2175	321,6
III.	2,5810	0 ,535	0,2073	337
IV.	3,2800	0, 660	0,2008	348

Come si vede, i valori dei pesi molecolari ottenuti per l' acido benzoico, crescono rapidamente coll'aumentare della concentrazione

ed arrivano presto ad un valore costante, che è quasi uguale al doppio del teorico.

Portando su un sistema di assi coordinati ortogonali come ascisse gli abbassamenti termometrici e come ordinate i pesi molecolari trovati per i due acidi, benzoico ed α-indolcarbonico, si ottengono delle curve il cui andamento, come si vede dal seguente disegno, è essenzialmente diverso da quello che presentano le curve trovate nello stesso modo per le sostanze del gruppo dell'indolo.

Dalle esperienze di Fabiny e dalle nostre si può quindi ritenere, che gli acidi in soluzione di naftalina hanno rispetto alla legge di Raoult, lo stesso comportamento ch'essi dimostrano quando sono sciolti in benzolo o negli altri corpi citati.

Questa sostanza nelle anomalie presentate da tutti gli acidi anche assai differenti tra loro, sciolti in solventi diversi per costituzione chimica, rende già assai improbabile, che si debba formare sempre in tutti questi casi, una soluzione solida. Di più Beckmann ([1]) ottenne sempre valori anormali e quasi doppi dei teorici per l'acido benzoico e per tutti gli acidi dei quali determinò i pesi molecolari col metodo dell'innalzamento del punto di ebollizione,

([1]) Zeitschr. f. phys. Chemie. VI, 437.

in soluzione benzolica e cloroformica. È evidente, che in questi casi giovi ammettere l'esistenza di aggregati molecolari formati dalla sostanza disciolta.

Valori normali si ottengono solamente quando gli acidi siano disciolti in acido acetico od in altri solventi ai quali si può attribuire un maggior potere dissociante rispetto alle aggregazioni molecolari.

Servendoci del nostro apparecchio abbiamo voluto verificare se e quanto acido benzoico si separasse dalla sua soluzione naftalica.

Soluzioni di acido benzoico in naftalina.

I] gr. 2 di acido benzoico sciolti in 20 gr. di naftalina, ossia:
" 10 " " " 100 " "

Peso dei cristalli separati gr. 0,720, nei quali si riscontrano, per mezzo di soluzione titolata di potassa alcoolica gr. 0,022948 di acido benzoico.

I cristalli contengono quindi in 100 parti:

3,1872 di acido benzoico.

II] gr. 2 di acido benzoico sciolti in 20 gr. di naftalina, ossia:
" 10 " " " 100 " "

Peso dei cristalli separati gr. 0,9358, nei quali si trovarono grammi 0,039126 di acido benzoico.

I cristalli contengono quindi in 100 parti:

4,18 di acido benzoico.

Da queste due esperienze si vede che la proporzione di acido benzoico che si riesce a constatare nella massa cristallina è appena uguale a quella quantità pressochè costante per tutte le sostanze, che viene trattenuta sempre per adesione della soluzione fusa ai cristalli. Infatti tale proporzione di acido benzoico oscilla tra il 3 e il 4 per cento e si avvicina quindi con sufficiente approssimazione alle quantità trovate nei casi dell'α-metilindolo e dell'anilina, sostanze che hanno comportamento normale.

È chiaro, che se invece l'anomalia dell'acido benzoico fosse pur essa dovuta alla formazione di una soluzione solida, la quantità

di esso che sarebbesi trovata nella massa cristallina, avrebbe dovuto superare quella, che venne riscontrata nel caso delle soluzioni indoliche, e ciò perchè le deviazioni dalle depressioni teoriche presentate dall'acido benzoico, sono più grandi di quelle ottenute per le soluzioni di indolo in naftalina.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1892.

Sulla costituzione degli omopirroli (c-metilpirroli);

nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 26 giugno 1892*).

Gli omopirroli furono scoperti nel 1880 da Ciamician e Weidel (1) nella frazione dell' olio animale che bolle a 140-150°. In questa frazione sono contenuti tutti i due c-metilpirroli possibili, che vennero separati per distillazione frazionata; si è trovato così, che uno bolle a 142-143°, l'altro a 147-149°.

Più tardi Ciamician e Silber (2) ottennero, facendo agire l' anidride acetica sul miscuglio dei due c-metilpirroli, un derivato acetilico dal punto di fusione 86°, il quale, trasformato prima nel composto bibromurato, dette, per azione dell' acido nitrico, la bibromomaleinimide, dimostrando così, che l' omopirrolo il quale dà quel derivato acetilico, doveva contenere con molta probabilità il radicale alcoolico in posizione α.

M. Dennstedt e A. Lehne (3), studiando nuovamente i pirroli superiori dell' olio animale, dimostrarono poi che il c-metilpirrolo, il quale dà il derivato acetilico sopra menzionato che fonde a 86°, è precisamente quello che bolle a 147-149°. Questo metilpirrolo deve contenere perciò il radicale alcoolico in posizione α, l' altro, quello che bolle a 142-143°, sarà per conseguenza il β-metilpirrolo.

(1) Berl. Ber. XIII, 65.
(2) Gazz. chim. XVI, 352.
(3) Berl. Ber. XXII, 1918.

Recentemente Dennstedt (1), servendosi del suo metodo per preparare sinteticamente i pirroli superiori, facendo passare i vapori di pirrolo ed alcool metilico sulla polvere di zinco riscaldata, arrivò ad ottenere i metilpirroli, ed a separare i due isomeri monometilati nelle frazioni 142-143° e 147-149°.

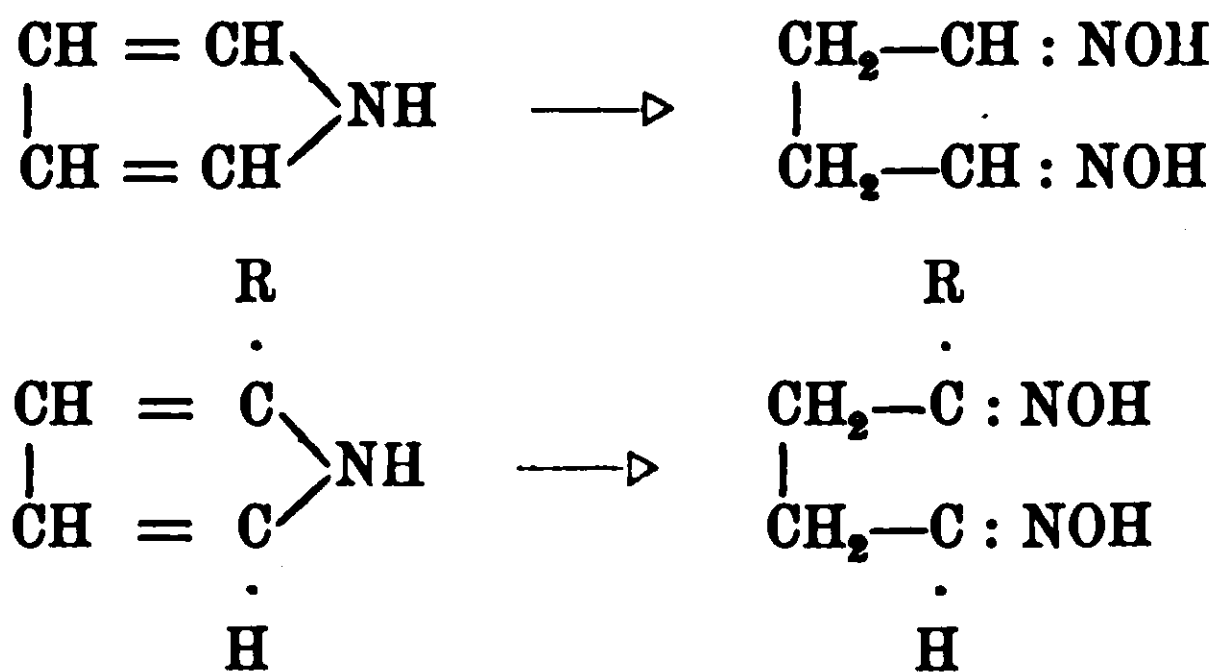
Queste due frazioni, reagendo con l' anidride acetica, danno un prodotto che bolle in tutt'e due i casi fra 230° e 240°, ma quello della frazione più bassa non solidificava anche sottoposto a forte raffreddamento, mentre quello della frazione più elevata diviene solido, e dopo ripetute cristallizzazioni fonde a 86°.

Per meglio caratterizzare i c-acetilomopirroli così ottenuti, li trasformò, mediante l'aldeide benzoica in derivati cinnamilici; dal composto acetilico della prima frazione ebbe due derivati ben cristallizzati che fondono, l'uno a 148-149°, l'altro a 193-194°, e da quello della seconda frazione soltanto il composto cinnamilico che fonde a 193-194°. Da queste esperienze l' autore quindi conclude che con questo mezzo di sintesi si possono ottenere tutt'e due gli omopirroli, con prevalenza di quello α.

Sebbene dalle esperienze sovra citate si possa con molta probabilità dedurre la costituzione dei c-metilpirroli, tuttavia credetti opportuno, in continuazione di un lavoro da me pubblicato l'anno scorso sulla costituzione degli etilpirroli (2), confermarla mediante la trasformazione ossimica (3).

Per azione dell'idrossilammina si possono ottenere dai pirroli le diossime delle dialdeidi, delle chetoaldeidi, e dei γ-dichetoni corrispondenti :

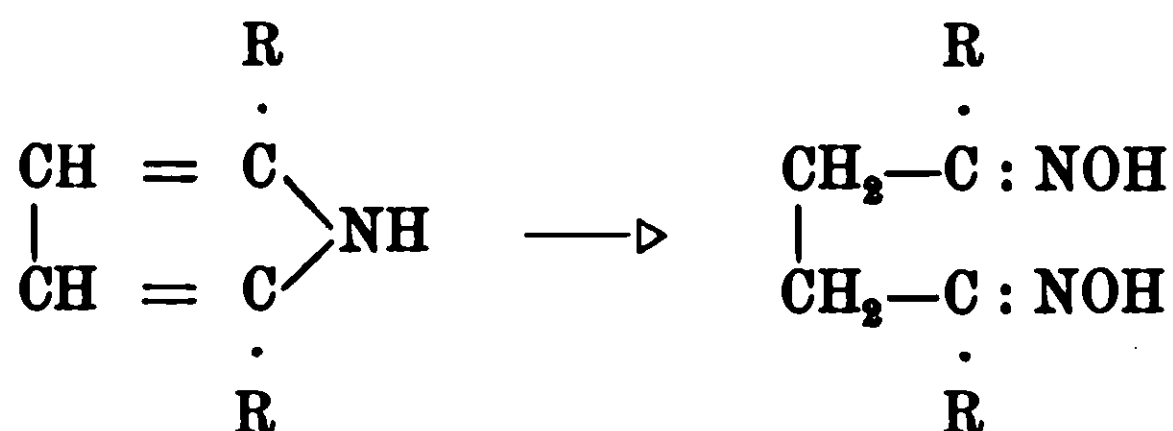
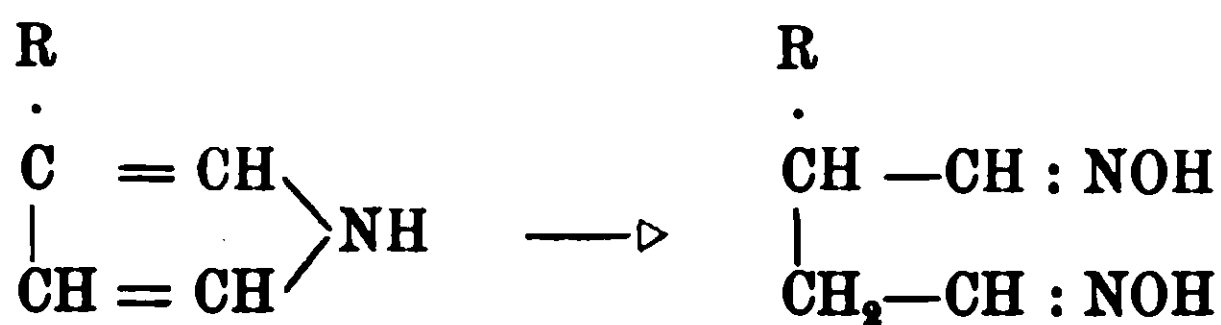
$$\begin{array}{l} CH = CH \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad \rangle NH \\ CH = CH \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2—CH : NOH \\ | \\ CH_2—CH : NOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad R \\ \qquad\quad \cdot \\ CH = C \diagdown \\ | \qquad\quad\ \rangle NH \\ CH = C \diagup \\ \qquad\quad \cdot \\ \qquad\quad H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad R \\ \qquad \cdot \\ CH_2—C : NOH \\ | \\ CH_2—C : NOH \\ \qquad \cdot \\ \qquad H \end{array}$$

(1) Berl. Ber. XXIV, 2559.

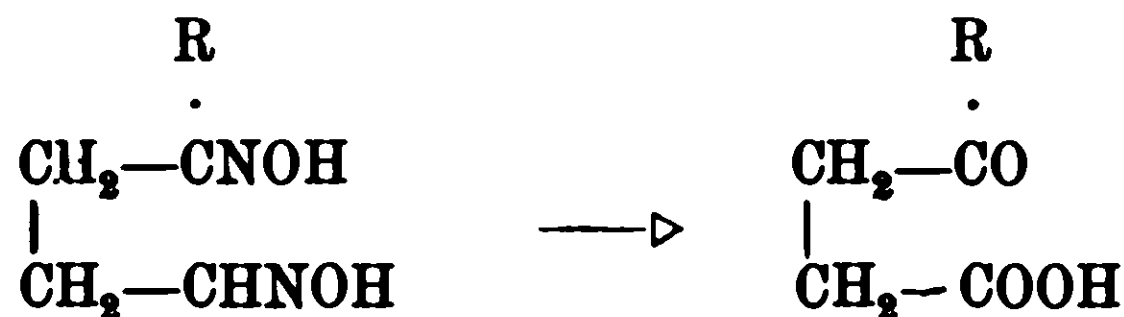
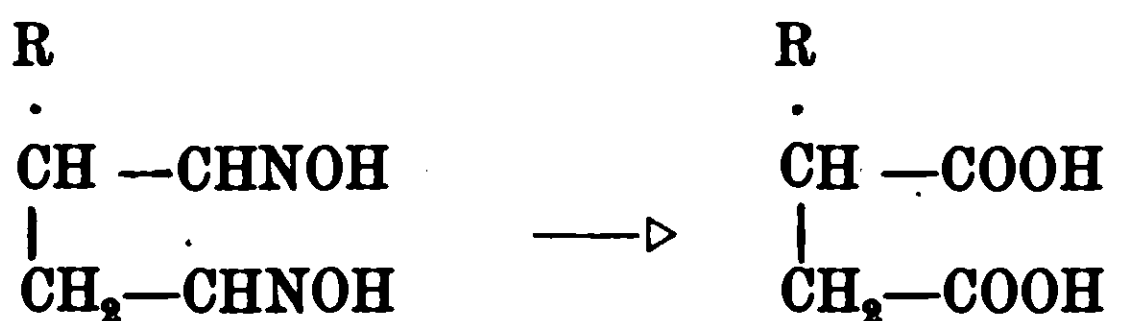
(2) Gazz. chim. 21, II, 166.

(3) G. Ciamician e C. U. Zanetti — " Sull'azione dell'idrossilammina ani pirroli „ — Gazz. XX, 246.

$$\begin{array}{l} \mathrm{R} \\ \cdot \\ \mathrm{C} = \mathrm{CH} \diagdown \\ \vert \qquad\qquad \mathrm{NH} \\ \mathrm{CH} = \mathrm{CH} \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \mathrm{R} \\ \cdot \\ \mathrm{CH}-\mathrm{CH}:\mathrm{NOH} \\ \vert \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}:\mathrm{NOH} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad \mathrm{R} \\ \qquad\quad \cdot \\ \mathrm{CH} = \mathrm{C} \diagdown \\ \vert \qquad\qquad \mathrm{NH} \\ \mathrm{CH} = \mathrm{C} \diagup \\ \qquad\quad \cdot \\ \qquad\quad \mathrm{R} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\quad \mathrm{R} \\ \qquad\quad \cdot \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{C}:\mathrm{NOH} \\ \vert \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{C}:\mathrm{NOH} \\ \qquad\quad \cdot \\ \qquad\quad \mathrm{R} \end{array}$$

e conseguentemente stabilire la natura di questi composti ossimici trasformandoli nei relativi acidi [1].

$$\begin{array}{l} \mathrm{R} \\ \cdot \\ \mathrm{CH}-\mathrm{CHNOH} \\ \vert \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{CHNOH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \mathrm{R} \\ \cdot \\ \mathrm{CH}-\mathrm{COOH} \\ \vert \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{COOH} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\quad \mathrm{R} \\ \qquad\quad \cdot \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{CNOH} \\ \vert \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{CHNOH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad\quad \mathrm{R} \\ \qquad\quad \cdot \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{CO} \\ \vert \\ \mathrm{CH_2}-\mathrm{COOH} \end{array}$$

Operando secondo le prescrizioni date da Dennstedt per ottenere sinteticamente i pirroli superiori, feci passare un miscuglio a volumi uguali di pirrolo ed alcool metilico entro un tubo di vetro difficilmente fusibile, contenente polvere di zinco convenientemente riscaldata. I pirroli secondari così ottenuti, messi in libertà dal loro composto potassico, bollivano fra 135-170°, e dopo molte distillazioni frazionate potei confermare quanto aveva osservato Dennstedt, vale a dire che i due omopirroli hanno approssimativamente il loro punto di ebollizione l'uno a 142-143°, l'altro a 148-150°; che quest' ultimo si ottiene in quantità maggiore del

(1) C. U. Zanetti — " Sopra un nuovo metodo per determinare la costituzione degli omologhi del pirrolo " — Gazz. chim. 21, II, 25.

primo, e che in generale il rendimento avuto di pirroli superiori in questo caso è inferiore a quello che si ottiene nella preparazione degli etilpirroli adoperando il medesimo metodo di sintesi.

Comportamtnto del c-metilpirrolo p. eb. 148-150^0
con l'idrossilammina.

Grammi 7,5 di metilpirrolo, sciolti in 10 volumi di alcool etilico al 95 $^0/_0$, vennero bolliti a ricadere per 20 ore con la quantità di cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico secco corrispondente a 2 molecole di idrossilammina per 1 di pirrolo.

Terminata la reazione, eliminai il solvente e con esso buona parte del pirrolo inalterato distillando a pressione ridotta. Il residuo semisolido venne disciolto a freddo in una soluzione diluita di potassa per trattenere sotto forma di combinazione potassica il composto ossimico formatosi, e per mezzo di ripetuti trattamenti con etere tolsi alla soluzione alcalina il rimanente pirrolo che non aveva preso parte alla reazione.

Estraendo poi con etere la soluzione alcalina, saturata con acido carbonico e con carbonato potassico, per diminuire la solubilità dell'ossima nell'acqua, ottenni, dopo evaporazione del liquido etereo, un residuo denso sciropposo colorato in bruno, il quale, messo nel vuoto, dopo lunghissimo tempo (oltre un mese) solidificò quasi completamente.

La sostanza solida (grammi 4 circa) è solubilissima in quasi tutti gli ordinari solventi, ad eccezione dell' etere petrolico nel quale è pochissimo solubile; si scioglie negli idrati di sodio e di potassio, ma non nei carbonati alcalini, e la sua soluzione acquosa riduce a freddo, e rapidamente a caldo, il nitrato di argento ammoniacale.

Per avere il prodotto puro bisogna con molta precauzione trattare con etere petrolico la soluzione concentrata dell' ossima nell'etere acetico, aggiungendo il primo a poche goccie per volta ed a lunghi intervalli, oppure versando l' etere petrolico nella soluzione dell' ossima nell' etere acetico in modo che i due liquidi si sovrappongano ; abbandonando allora il tutto a sè, per lenta diffusione dei due solventi, il composto si separa cristallizzato. Non osservando queste precauzioni, oppure se si versa molto etere pe-

trolico nella soluzione di etere acetico in una sol volta, anzichè a goccie, o si mescolano i due liquidi, il composto ossimico si depone sotto forma di vernice densa, la quale non solidifica che dopo lunghissimo tempo.

Il prodotto cristallino puro si presenta in squamette bianche splendenti, che fondono in un liquido leggermente colorato a 73-74°; disseccato nel vuoto sull' acido solforico dette all' analisi numeri corrispondenti a quelli richiesti per una diossima della formola:

$$C_5H_8(NOH)_2 \,.$$

I. gr. 0,1240 di sostanza dettero gr. 0,2094 di CO_2 e gr. 0,0875 di H_2O.

II. gr. 0,1050 di sostanza svolsero 18,8 cc. di azoto, misurati a 9°,3 ed a 745,7 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_5H_{10}N_2O_2$
C	46,06	—	46,15
H	7,84	—	7,69
N	—	21,32	21,53

Azione dell' idrato potassico
sul composto ossimico p. f. 73-74°.

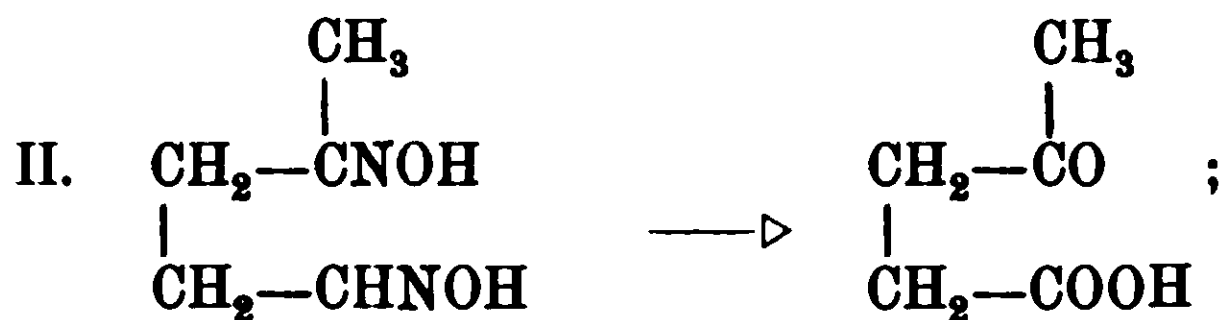
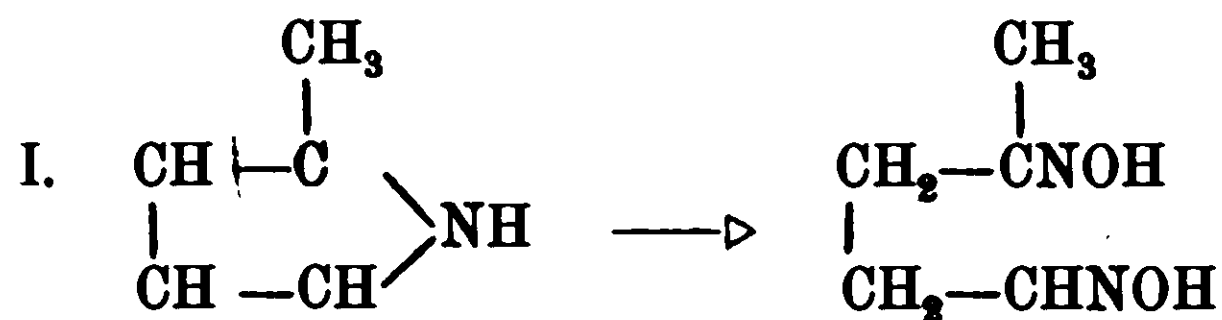
Due grammi circa di diossima vennero sciolti in 50 cc. di soluzione di potassa al 25 per cento e riscaldati all'ebollizione fino a che era quasi del tutto cessato lo sviluppo di ammoniaca. Il liquido alcalino, fortemente colorato in rosso bruno, saturato con acido carbonico e quindi ripreso con etere onde eliminare l' ossima, che poteva essere rimasta inalterata, venne neutralizzato e ridotto a piccolo volume a b. m..

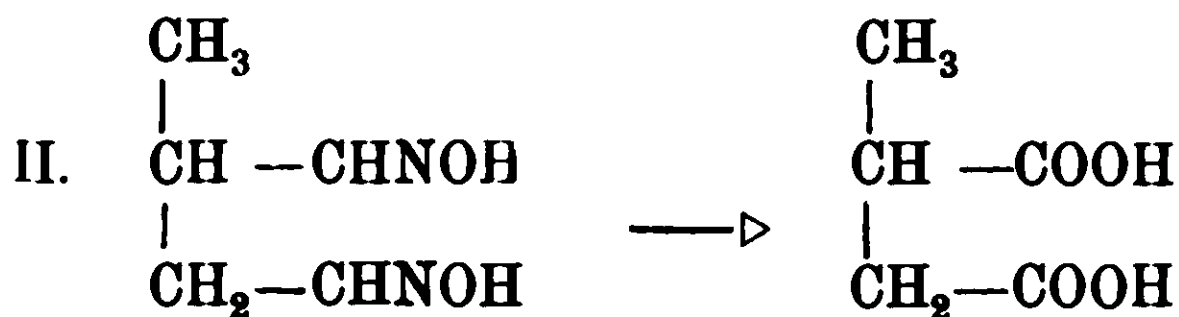
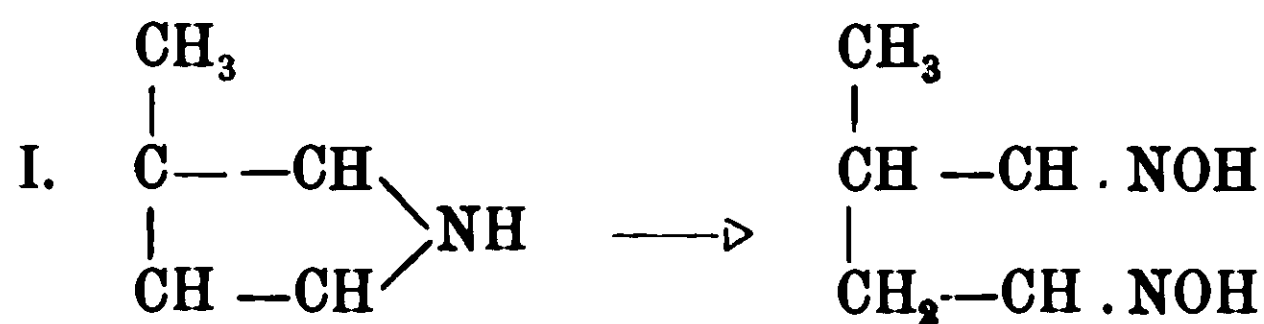
Il residuo liquido così ottenuto venne acidificato con acido solforico e trattato ripetutamente con etere esente da alcool; per evaporazione dell' etere rimane una sostanza sciropposa, colorata in giallo-bruno, di reazione nettamente acida alle carte reattive e solubile con effervescenza nei carbonati alcalini. Con soluzione di

nitrato di argento ammoniacale dà un precipitato bianchiccio, il quale sembra cristallino, ma che dopo poco tempo si altera.

La soluzione acquosa dell' acido dà con fenilidrazina sciolta in acido acetico diluito un precipitato solido di color giallo chiaro. ma che sfortunatamente per la sua piccola quantità non potè essere purificato ed analizzato; tuttavia dal comportamento di quest' acido con la fenilidrazina si può indubitatamente ritenere che esso sia *un acido chetonico.*

Ora il metilpirrolo, che per mezzo della trasformazione ossimica può condurre ad un acido chetonico, non può avere il radicale alcoolico, il quale sostituisce uno degli idrogeni metinici, che in posizione α.

```
          CH3                      CH3
          |                        |
I.   CH ‖—C  \                 CH2—CNOH
     |        >NH    ——▷       |
     CH —CH /                  CH2—CHNOH

          CH3                      CH3
          |                        |
II.  CH2—CNOH                  CH2—CO     ;
     |                 ——▷     |
     CH2—CHNOH                 CH2—COOH
```

che, se così non fosse, si avrebbe la formazione di un acido metilsuccinico:

```
     CH3                       CH3
     |                         |
I.   C——CH \                   CH —CH . NOH
     |       >NH     ——▷       |
     CH —CH /                  CH2—CH . NOH

     CH3                       CH3
     |                         |
II.  CH —CHNOH                 CH —COOH
     |                 ——▷     |
     CH2—CHNOH                 CH2—COOH
```

il quale non potrebbe reagire in quelle condizioni con la fenilidrazina; per conseguenza il composto ossimico p. f. 73-74^0 è molto probabilmente *la diossima dell'aldeide levulinica.*

Comportamento del metilpirrolo p. eb. 142-143^0

con l'idrossilammina.

Da grammi quattro di metilpirrolo messi a reagire con l'idrossilammina nelle proporzioni di una molecola del primo per due della seconda, operando nel modo prima indicato, potei ottenere grammi 1,10 di residuo sciropposo, il quale dopo un tempo molto più breve che nella esperienza sopra descritta divenne solido.

Il prodotto solido, sciolto a caldo nell' etere anidro esente di alcool, lascia depositare per raffreddamento, una piccola quantità (gr. 0,10 circa) di sostanza cristallina che ricristallizzata dall'etere fonde a 159-160^0, mentre nella soluzione eterea rimane disciolta l' ossima che fonde a 73-74^0, e che costituisce la maggior parte del prodotto della reazione.

Il composto cristallino p. f. 159-160^0 si presenta in squamette bianche splendenti, è solubile negli idrati di sodio e di potassio, ma non si scioglie nei carbonati alcalini; riduce a caldo la soluzione di nitrato di argento ammoniacale, ed è poco solubile in quasi tutti i solventi nei quali l' ossima prima descritta è solubilissima.

L'aver ottenuto per mezzo dell'idrossilammina dalla frazione che bolle approssimativamente a 142-143^0 due prodotti i quali hanno tutt' e due i caratteri delle ossime conferma quanto ha osservato Dennstedt studiando i derivati acetilici dall' istessa frazione, vale a dire che essa contiene ancora il miscuglio dei due omopirroli e per conseguenza si potrebbe ritenere probabile che il composto il quale fonde a 159-160^0 fosse corrispondente al β-metilpirrolo.

Sfortunatamente la quantità di prodotto ottenuto non era sufficiente per essere analizzato, ma confrontando nella seguente tabella i punti di fusione di alcune diossime della serie succinica e della serie levulinica, ottenute in modo analogo, la supposizione che si tratti di due ossime isòmero è resa maggiormente probabile.

Serie Succinica	p. f.	Serie Levulinica	p. f.
Diossima della dialdeide succinica (dal pirrolo) $CH . NOH—CH_2—CH_2—CH . NOH$	173°	Diossima dell'aldeide levulinica (dall'α-metilpirrolo) $CH_3.O . NOH—OH_2—CH_2—CH . NOH$	73-74°
—		—	
Predetto ottenuto dal β-metilpirrolo (p. eb. 142-143°)	159-160°	Diossima dell'aldeide α-metillevulinica (dall'α-β'-dimetilpirrolo) $CH_3 . CNOH-CH_2-OH.(CH_3)-CHNOH$	87-90°
—		—	
Diossima della dialdeide etilsuccinica (dal β-etilpirrolo) $OH . NOH-CH_2-CH(C_2H_5)-OH-NOH$	134-135°	Diossima dell'aldeide γ-metillevulinica (dall'α-etilpirrolo) $CH_3 . CH_2-CNOH-CH_2-CH_2-CH . NOH$	84-85°
—	—	—	—

Concludendo quindi si può dire: che nella sintesi degli omopirroli mediante il metodo di Dennstedt si formano, come nel caso degli etilpirroli, tutt'e due gli isomeri, la quantità di ognuno dei quali, sebbene in questo caso sembri prevalere l'α-metilpirrolo, credo sia determinata dalle condizioni dell'esperienza; che inoltre deve essere considerato come α-metilpirrolo quello che bolle a 148-150° e conseguentemente β-metilpirrolo quello contenuto nella frazione a punto di ebollizione più basso.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Azione dell'acido jodico sull' acido levulinico (1);

nota di A. ANGELI e A. CHIUSSI.

(*Giunta il 4 luglio 1892*).

Aggiungendo ad una soluzione bollente di acido jodico dell'acido levulinico, ha luogo una vivissima reazione: il liquido, per raffreddamento, deposita cristallini giallo-chiari splendenti. Siccome il rendimento è vario a seconda delle quantità e proporzioni dei reagenti impiegati, dopo alcuni tentativi abbiamo trovato, che conviene operare nel seguente modo:

Ad una soluzione bollente di gr. 7 di acido jodico in gr. 30 di acqua distillata, si aggiungono gr. 9 di acido levulinico puro; il liquido dapprima incoloro, assume una tinta giallognola; la reazione si facilita riscaldando leggermente, ed una volta principiata continua da sè; quando accenna a finire si raffredda con acqua.

Si separa così una sostanza cristallina di color giallo, in quantità corrispondente al 24 per cento dell'acido levulinico impiegato; durante la reazione si svolge dell'anidride carbonica unitamente a poco jodio ed a vapori di odore pungente ed irritanti fortemente gli occhi.

Quando la sostanza è completamente deposta, si raccoglie su filtro e si lava ripetutamente con acqua. Sciolta in acido acetico bollente, per raffreddamento si separa sotto forma di pagliette cristalline, che vennero ulteriormente purificate ricristallizzandole parecchie volte dall'acido acetico.

(1) Finora non era stata studiata l'azione dell'acido jodico sopra le sostanze organiche e lo si era usato soltanto per eliminare l'acido jodidrico che si forma nella preparazione dei composti jodurati (Beilstein, Handbuch, Vol. I, 78; III edizione). Siccome nella reazione fra le sostanze organiche ed acido jodico, in generale, si mette in libertà jodio, dalla quantità di quest' ultimo io voleva determinare la costante di velocità di reazione. Ho potuto però convincermi che il comportameuto dell' acido jodico con le sostanze organiche è molto vario e che spesso si ottengono prodotti cristallini di natura ancora sconosciuta.

Mi riservo lo studio di queste reazioni in genere e specialmente quello dell'acido bijodoacetilacrilico descritto in questa nota.

A. Angeli.

La sostanza pura si presenta in grandi squame gialle, splendenti; riscaldate poco sopra 100° principiano ad imbrunire e si decompongono prima di fondere fra 150-160°, svolgendo jodio. È insolubile nell'acqua, quasi insolubile nel cloroformio, etere e benzolo, solubilissima in alcool, etere acetico ed acido acetico. Tanto il prodotto puro e secco, che le sue soluzioni, alla luce si decompongono con svolgimento di jodio.

I risultati delle analisi fatte sulla sostanza purificata dall'acido acetico e seccata nel vuoto, conducono alla formola:

$$C_5H_4J_2O_3 \ .$$

I. gr. 0,3190 di sostanza diedero gr. 0,1946 di CO_2 e gr. 0,04 di H_2O.

II. gr. 0,2402 di sostanza diedero gr. 0,3064 di AgJ.

III. gr. 0,2174 diedero gr. 0,2776 di AgJ.

IV. gr. 0,221 diedero gr. 0,283 di AgJ.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C_5H_4J_2O_3$
C	16,63	—	—	—	16,39
H	1,39	—	—	—	1,09
J	—	68,93	69,00	69,20	69,39

Questa sostanza arrossa il tornasole, si scioglie con effervescenza nei carbonati alcalini ed è perciò un vero acido. Non è attaccata a freddo dall'acido nitrico (d = 1,50).

Allo scopo di determinarne la costituzione, l'abbiamo sottoposta all' azione di varii reagenti in modo da arrivare a prodotti più semplici e ben definiti.

Se si aggiungono ad un grammo di sostanza 10 cc. circa d'una soluzione di carbonato di sodio al 20 per cento, la prima vi si scioglie completamente, ma forma istantaneamente un composto, che pel suo odore, pel suo colore e pel punto di fusione (119°) venne subito riconosciuto per jodoformio. Il liquido bruno viene decantato, e liberato per estrazione eterea quest'ultimo, si acidifica con acido solforico, si elimina il jodio con anidride solforosa e si estrae

con etere: per evaporazione di questo solvente si ottiene un composto cristallino che fonde assai alto, e che svolge, riscaldato su lamina di platino, vapori di jodio; è insolubile in quasi tutti i solventi; si scioglie con effervescenza nei carbonati alcalini e riprecipita per aggiunta di un acido. Per deficienza di materiale non abbiamo potuto ancora caratterizzare tale prodotto, il quale verrà ulteriormente studiato.

La reazione più netta e che subito conduce ad un risultato che permette di stabilire con molta probabilità la costituzione del prodotto, è la seguente:

1. *Azione dell' acido jodidrico sul composto* $C_5H_4J_2O_3$.

Trattando gr. 2 del composto avuto per azione dell'acido jodico sull'acido levulinico, con gr. 8 di acido jodidrico (d = 1,7) si ottiene a freddo una soluzione intensamente colorata per jodio messo in libertà, il quale viene eliminato con anidride solforosa.

Estraendo il liquido con etere, per evaporazione di questo solvente si ottiene un residuo cristallino, che viene purificato sciogliendolo in benzolo e trattandolo con nero animale. Per ripetute cristallizzazioni, si ottengono aghi bianchissimi, che fondono a 125°. Questa sostanza non contiene jodio; è facilmente solubile in acqua tanto a caldo che a freddo, in cloroformio, etere ed alcool, poco nel solfuro di carbonio; ha reazione acida, fa effervescenza coi carbonati alcalini.

La sua formola è:

$$C_5H_6O_3 ,$$

come lo dimostrano le analisi.

I. gr. 0,1964 di sostanza seccata nel vuoto, diedero gr. 0,3792 di CO_2, e gr. 0,0944 di H_2O.

II. gr. 0,1532 di sostanza diedero gr. 0,2958 di CO_2, e gr. 0,076 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_5H_6O_3$
	I.	II.	
C	52,65	52,65	52,63
H	5,34	5,51	5,26

Il sale ammonico di quest'acido dà :

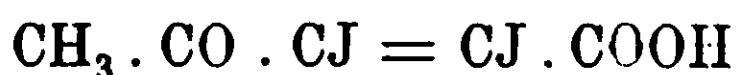
Con nitrato argentico : un precipitato bianco.

Con un sale di zinco : un precipitato bianco.

Con un sale di calcio : un precipitato bianco.

La composizione e le proprietà di quest' acido lo identificano coll'*acido acetilacrilico* ($CH_3 . CO . CH = CH . COOH$), ottenuto da Wolff ([1]) riscaldando l'acido β-bromolevulinico con acido acetico ed acetato di sodio.

È perciò molto probabile che il composto primitivo sia l'*acido bijodoacetilacrilico* della seguente costituzione :

$$CH_3 . CO . CJ = CJ . COOH$$

Per dimostrare la natura chetonica di questa sostanza, l'abbiamo sottoposta all' azione dell'idrossilamina e della fenilidrazina: mentre con la prima si ottengono prodotti solidi cristallizzabili, con la seconda si hanno soltanto prodotti resinosi, fortemente colorati.

2. *Azione del cloridrato d'idrossilamina in soluzione diluita.*

Si scioglie a b. m. in poco alcool un grammo di acido bijodoacetilacrilico, ed alla soluzione si aggiungono gr. 2 di cloridrato d'idrossilamina disciolti in gr. 10 di acqua : si riscalda per pochi minuti, indi si versa il tutto in circa 150 cc. di acqua. Si ha così una soluzione brunastra, che lasciata a sè per qualche ora, assume un colore giallognolo, e dopo qualche giorno deposita aghetti bianchi, splendenti, che riscaldati su lamina di platino svolgono vapori di jodio. — Siccome però la separazione completa della sostanza in questo modo richiede assai tempo, conviene estrarre il liquido con etere, il quale evaporato, lascia un residuo solido giallastro; lo si purifica sciogliendolo in etere acetico, scolorando con nero animale e precipitando con etere petrolico.

Il nuovo composto si presenta sotto forma di una polvere bianca, solubilissima nell'alcool, nell'etere e nell'etere acetico, meno solubile nell'acqua e nel benzolo, insolubile nell'etere petrolico; fonde con decomposizione a 155^0.

([1]) Liebig's Ann. **264**, p. 247.

All'analisi si ebbero numeri corrispondenti alla formola:

$$C_5H_6JNO_3$$

I. gr. 0,1766 di sostanza seccata nel vuoto, diedero cc. 7,8 di azoto misurati a 15° e 765 mm.

II. gr. 0,1456 di sostanza diedero gr. 0,1346 di AgJ.

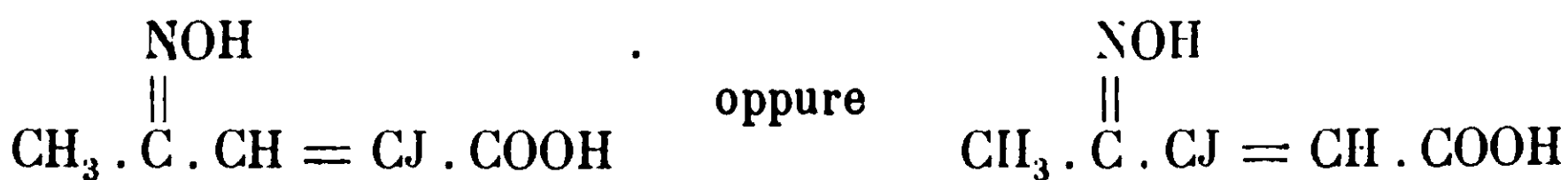
III. gr. 0,1628 di sostanza secca diodero gr. 0,139 di CO_2 e gr. 0,0354 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_5H_6JNO_3$
C	—	—	23,34	23,53
H	—	—	2,41	2,35
J	—	49,95	—	49,80
N	5,29	—	—	5,49

Anche questa sostanza arrossa il tornasole, si scioglie con effervescenza nei carbonati alcalini ed è perciò un acido.

Come mostra la sua composizione, esso corrisponde alla ossima di un acido monojodoacetilacrilico, per la quale sono possibili le due formole seguenti:

$$CH_3 . \overset{\overset{NOH}{\|}}{C} . CH = CJ . COOH \quad \text{oppure} \quad CH_3 . \overset{\overset{NOH}{\|}}{C} . CJ = CH . COOH$$

in cui rimane indeterminata la posizione dell'atomo di jodio.

3. *Azione del cloridrato d' idrossilamina in soluzione concentrata.*

Se invece di operare nel modo or ora descritto, si aggiunge poco a poco ad una soluzione concentrata di cloridrato d' idrossilamina bollente, dell'acido bijodoacetilacrilico finchè se ne scioglie, si nota abbondante sviluppo di vapori di jodio; terminata la reazione si tratta il liquido con anidride solforosa per eliminare quest'ultimo, si raffredda e si filtra. Dal liquido filtrato, lasciato a sè per qualche tempo, si deposita una sostanza bianco-giallognola: estraendo con etere le acque madri, se ne ottiene una nuova quantità.

Il prodotto della reazione si purifica sciogliendolo in etere acetico, adoperando nero animale e precipitando con etere di petrolio. La sostanza, liberata così da molte impurezze, è poco solubile a freddo nell'etere acetico e da questo solvente si ottiene cristallizzata. Arrossa le carte di tornasole, fa effervescenza coi carbonati alcalini, non contiene jodio, riduce la soluzione del Fehling; è solubilissima nell'alcool e nell'acqua calda, meno solubile nell'etere acetico, nel benzolo, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nell'acqua fredda; a 189° fonde con svolgimento gassoso, colorandosi intensamente in bruno.

La sua composizione centesimale conduce alla formola:

$$C_5H_7NO_3$$

I. gr. 0,1866 di sostanza seccata nel vuoto, diedero gr. 0,3178 di CO_2 e gr. 0,0988 di H_2O.

II. gr. 0,17 di sostanza diedero cc. 16,2 di azoto, misurati a 23°,5 ed a 751,5 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_5H_7NO_3$
	I.	II.	
C	46,44	—	46,51
H	5,88	—	5,43
N	—	11,03	10,85

Come si vede questa sostanza corrisponderebbe ad una monossima dell'acido acetilacrilico.

L'idrossilamina in soluzione concentrata toglie quindi tutto il jodio all'acido bijodoacetilacrilico; era perciò probabile che trattando con soluzione concentrata di idrossilamina anche il composto ossimico monojodurato, precedentemente descritto, si potesse arrivare all'ossima senza jodio; se si tratta infatti in tal modo questo composto, si mette in libertà del jodio, che viene eliminato con anidride solforosa: estraendo con etere e purificando il residuo secco dall'etere acetico, si ottiene una sostanza, che ha lo stesso punto di fusione dell'ossima ultima ottenuta, e ciò dimostra che l'ossima jodurata non è che un prodotto di sostituzione dell'altra.

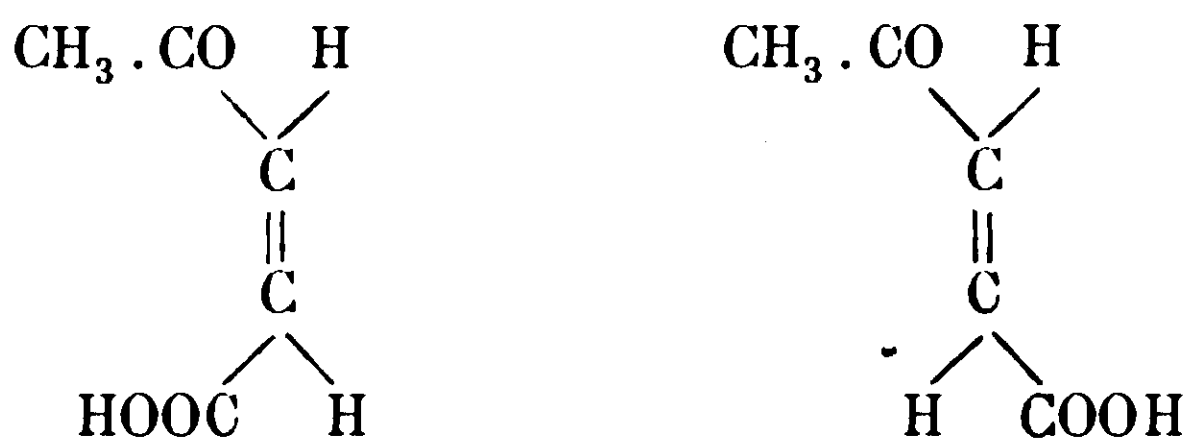
Il comportamento dell'acido acetilacrilico coll'idrossilamina venne già studiato da Wolff ([1]).

Questo autore ottenne un composto ossimico, che si presenta in aghi bianchi fondenti a 206^0, cioè 17 gradi al di sopra della temperatura a cui fonde l'ossima da noi ottenuta.

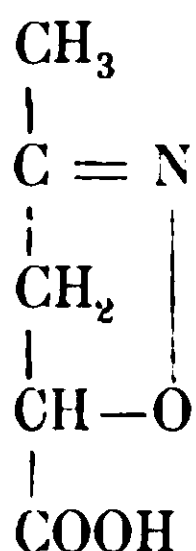
Questa differenza nel punto di fusione non si può spiegare per impurità, giacchè le analisi fatte corrispondono esattamente ai numeri calcolati.

Per meglio stabilire la diversità di questi due composti abbiamo fatto agire, nel modo da Wolff indicato, l' idrossilamina sull'acido acetilacrilico, da noi ottenuto per azione dell' acido jodidrico sull' acido bijodoacetilacrilico, ed abbiamo potuto confermare pienamente nell' ossima così preparata, tutti i caratteri dallo stesso Wolff descritti. La differenza delle due ossime non si può spiegare che ammettendo un caso di isomeria, la quale può dipendere o dalla costituzione del composto ottenuto, oppure dalla configurazione del gruppo isonitroso.

Non considerando il caso di isomeria geometrica dell'acido acetilacrilico,

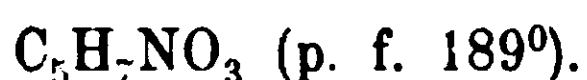
```
CH3.CO  H            CH3.CO  H
     \ /                  \ /
      C                    C
      ||                   ||
      C                    C
     / \                  / \
 HOOC   H                H   COOH
```

giacchè con tutta facilità e nettamente dall' acido bijodoacetilacrilico si ottiene l' acido acetilacrilico di Wolff, restano da esaminare gli altri due casi.

Isomeria di costituzione si potrebbe avere qualora il gruppo isonitroso avesse concorso alla formazione di un anello chiuso:

```
CH3
|
C = N
|   |
CH2 |
|   |
CH—O
|
COOH
```

([1]) Liebig's Ann. **264**, p. 245.

Come si vede tale sostanza si potrebbe considerare come derivato di un diidroisossazolo. In questo caso però non vi sarebbero ossidrili liberi come in una ossima. L'esperienza invece ha dimostrato, che la sostanza in parola reagisce facilmente coll' anidride acetica per dare un acetilderivato.

Azione dell'anidride acetica sopra la sostanza

$C_5H_7NO_3$ (p. f. 189⁰).

Trattando il prodotto, $C_5H_7NO_3$, con poca anidride acetica, per lieve riscaldamento vi si scioglie facilmente: dopo raffreddamento depositano cristallini splendenti, che vennero purificati dal benzolo, i quali sono facilmente solubili in acqua, alcool ed etere acetico. Fondono a 143⁰.

I risultati dell'analisi conducono alla formola:

$$C_7H_9NO_4$$

Gr. 0,1894 di sostanza, seccata nel vuoto, diedero cc. 14 di azoto, misurati a 24⁰,5 ed a 757 mm.

In 100 parti:

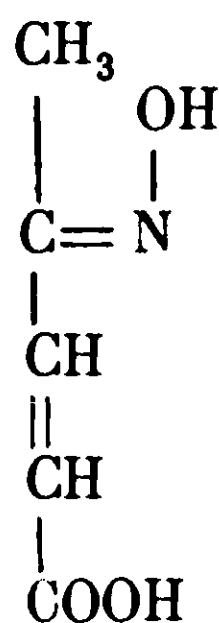
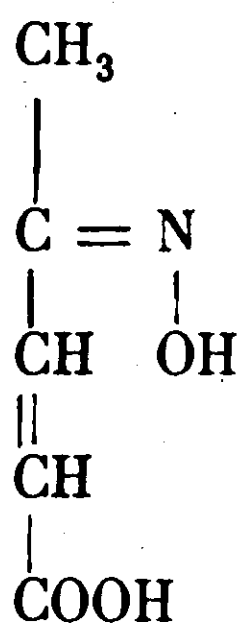
	trovato	calcolato per $C_7H_9NO_4$
N	8,49	8,18

Perciò, come si vede, tale sostanza è il derivato acetilico del prodotto $C_5H_7NO_3$ (p. f. 189⁰).

La formola sopra indicata resta quindi esclusa, e bisogna per conseguenza ammettere la presenza del gruppo isonitroso in tutti i due isomeri.

Onde stabilire meglio la differenza fra la nostra ossima e quella di Wolff, abbiamo preparato il derivato acetilico anche di questa ultima, che fonde a 155⁰. Essendo diversi anche i derivati acetilici, si può ammettere, vista l'identità della loro costituzione, tale differenza dipendere da stereoisomeria del gruppo isonitroso.

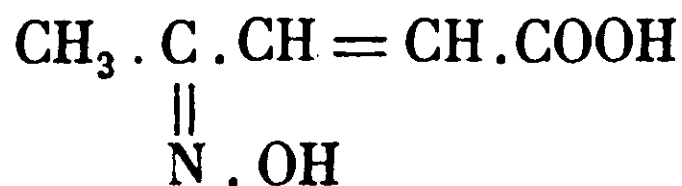
La teoria di Hantzsch e Werner prevede infatti due ossime dell'acido acetilacrilico:

```
CH3               CH3
|  OH             |
|  |              |
C= N              C = N
|                 |   |
CH                CH  OH
||                ||
CH                CH
|                 |
COOH              COOH
 I.                II.
```

La ristrettezza del tempo non ci ha permesso finora di stabilire sperimentalmente la costituzione delle due ossime, che facilmente si potrebbe determinare giovandosi dei metodi proposti da Beckmann, Hantzsch ed allievi.

Come questi autori hanno dimostrato, dalle ossime si può facilmente passare ad amidi ed amine: ossime stereoisomere danno amidi isomere, la costituzione delle quali permette di stabilire la configurazione delle prime.

Con questo procedimento si dovrebbe ottenere, nel 1° caso acido maleico (o fumarico) e metilamina, nel 2° caso acido acetico ed acido amidoacrilico.

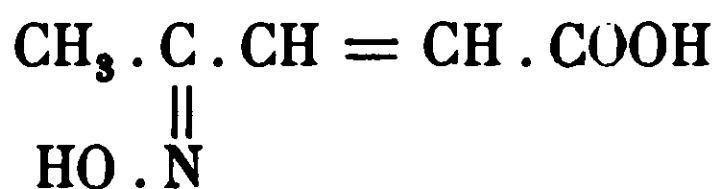
Tenendo conto però dei fatti scoperti principalmente da Hantzsch sopra l'influenza reciproca fra i radicali alcoolici e l'ossidrile ossimico, si può ritenere come molto probabile che l'ossima stabile dell'acido acetilacrilico sia rappresentata dalla formola:

```
CH3 . C . CH = CH.COOH
      ||
      N . OH
```

p. f. 206°,

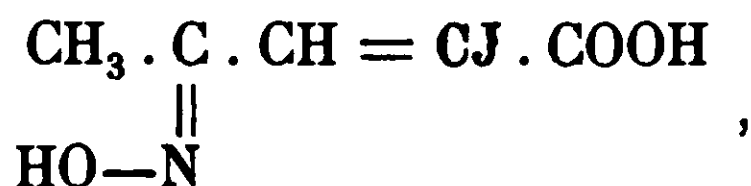
giacchè di tutti i radicali il metile esercita la maggiore azione ripulsiva sul gruppo idrossilico del residuo isonitroso [1].

[1] Berl. Berichte XXIV, 4018.

All'ossima da noi scoperta, spetterebbe quindi la configurazione labile:

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C\,.\,CH = CH\,.\,COOH \\ \quad\;\;\; \| \\ HO\,.\,N \end{array}$$

p. f. 189°.

Questa ossima si trasforma difatti per semplice ebollizione con acqua nell' altra. Bisogna perciò ammettere che l' ossima jodurata $C_5H_6JNO_3$, che per trattamento con idrossilamina dà l'ossima labile dell'acido acetilacrilico, abbia la configurazione:

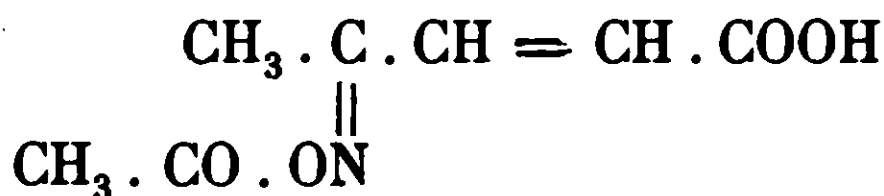
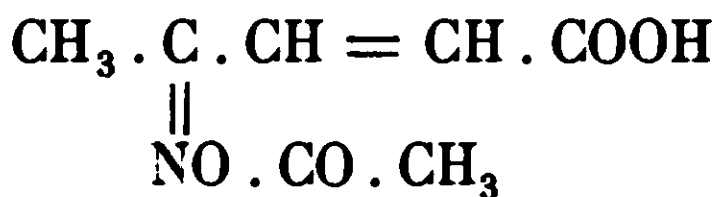
$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C\,.\,CH = CJ\,.\,COOH \\ \quad\;\;\; \| \\ HO{-}N \end{array} ,$$

supponendo per il momento che il jodio sia in posizione α rispetto al carbossile.

Fin'ora non sono stati fatti studii intorno all' azione dell'idrossilamina sugli acidi chetonici alogenati, ma si può ammettere che il jodio pure eserciti un'azione ripulsiva sull'ossidrile.

Come si è visto anche gli acetilderivati delle due ossime sono differenti nelle loro proprietà, quindi avranno probabilmente la stessa configurazione delle ossime da cui derivano:

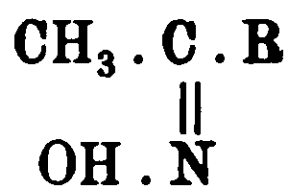
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3\,.\,C\,.\,CH = CH\,.\,COOH \\ \qquad\qquad\quad\;\;\; \| \\ CH_3\,.\,CO\,.\,ON \end{array}$$

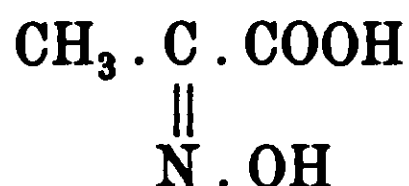
p. f. 148°

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C\,.\,CH = CH\,.\,COOH \\ \quad\;\;\; \| \\ \quad\;\; NO\,.\,CO\,.\,CH_3 \end{array}$$

p. f. 155°.

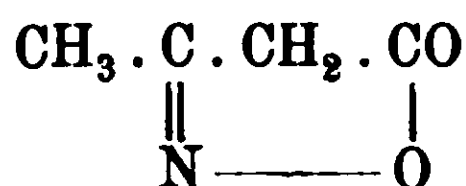
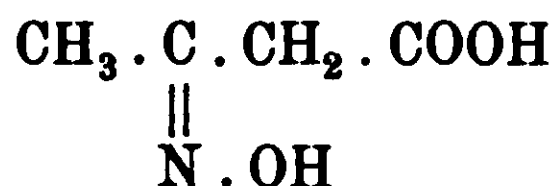
Altre ricerche potranno condurre a stabilirne con maggiore sicurezza la costituzione e la causa della loro isomeria.

Nella letteratura non abbiamo trovato nessun acido chetonico della serie grassa, la cui ossima abbia la configurazione:

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,C\,.\,R \\ \quad\;\;\; \| \\ OH\,.\,N \end{array}$$

Così, p. es., si conosce una sola ossima dell'acido piruvico:

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C \,.\, COOH \\ \quad\;\;\, \| \\ \quad\;\; N \,.\, OH \end{array}$$

ed una sola ossima (rispettivamente anidride) dell'acido acetacetico;

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C \,.\, CH_2 \,.\, COOH \\ \quad\;\;\, \| \\ \quad\;\; N \,.\, OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C \,.\, CH_2 \,.\, CO \\ \quad\;\;\, \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; N \text{———} O \end{array}$$

Sarebbe perciò questo il primo caso di isomeria di configurazione nelle ossimc degli acidi chetonici della serie grassa, che hanno un metile attaccato al carbonio eh' è unito al gruppo isonitroso.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale dell'Università. 15 giugno 1892.

Dell'acqua solfurea e del fango della Valle del Gallo;

di A. AGRESTINI.

(*Giunta il 7 luglio 1892*).

Partendo dal Gallo (1), amena borgata facente parte del Comune di Petriano, nel Circondario di Urbino, traversando il fiume Apsa, si giunge o per la via rotabile, o per sentiero breve e non disagiato, in circa mezz'ora, alla sorgente di un'acqua solfurea denominata " Acqua sulfurea della Valle del Gallo ".

Essa scaturisce quasi alla base di una delle due colline formanti la detta Valle, da roccia calcarea-argillosa. Nei pressi di questa sorgente notansi cave di gesso, e a ragguardevoli profondità esi-

(1) Il paesello del Gallo è situato sulla strada postale Pesaro-Urbino. Dista da Pesaro 24 Km., e 12 da Urbino.

stono strati di zolfo, come risulta dalle trivellazioni praticate in quelle terre circa 15 anni or sono da una Società mineraria urbinate.

L' acqua sgorga da un pertugio di forma irregolare, e per un tegolo cade in una fossa quasi circolare del diametro di circa tre metri, colma di un fango bruniccio, fetido al par dell'acqua, e ne esce per raggiungere in forma di rigagnolo il fosso sottostante.

Tanto l' acqua che il fango sovradescritti godono da tempo di fama notevole nella cura di talune malattie della pelle e dell'apparato urinario. Questa fama è confermata oggidì dalle esperienze numerose dell' egregio Dott. Bedeschi, delle quali farò cenno alla fine della presente relazione. Giudicai perciò conveniente di fare sì dell'acqua che del fango uno studio analitico, del quale ora mi accingo a riferire.

Analisi dell' acqua.

L'acqua è limpidissima, spande forte odore di gas solfidrico facilmente avvertibile anche a distanza, e lungo tutto il suo percorso esterno deposita zolfo, insieme ad un poco di carbonato di calcio, e una materia biancastra-sporca, leggermente untuosa al tatto che pei suoi caratteri fisici è forse identificabile alla glerina. L'acqua ha sapore amarognolo fresco acidulo non sgradevole; in un'ora ne sgorgano circa 800 litri; nè le varie stagioni esercitano influenza notevole sulla copia di questa sorgente. Conservata in boccie perfettamente piene e chiuse si mantiene limpida e col suo caratteristico odore per molto tempo; laddovechè in boccie non piene, chiuse od aperte, lentamente intorbida a partire dalla sua superficie, e si separa zolfo e carbonato calcico, mentre il suo odore scompare. Agitata fortemente entro boccie, dà ragguardevole effervescenza.

Si colora leggermente in azzurro col nitroprussiato sodico; dà copioso precipitato nero con le soluzioni di acetato neutro di piombo, di nitrato di argento, di acetato e di solfato di rame; e del pari abbondantemente precipita in giallo col cloruro di cadmio.

Ha reazione alcalina debole, che si mantiene altresì nell' acqua bollita.

La sua temperatura presa in epoche diverse nelle stagioni estiva

e autunnale, è quasi costante, oscillando fra gradi C. 14 e 14,2. L'altezza barometrica alla sorgente risultò di mm. 752,4 essondo la temperatura dell'aria di gradi C. 17°,5.

Il peso specifico dell'acqua venne determinato col picnometro, e risultò uguale ad 1,00274 essendo $t = 26^0$ C. (temperatura dell'acqua nel Laboratorio) e $P = 723^{mm},5$.

L'analisi chimica venne condotta seguendo le norme indicate dal Fresenius.

Pel dosamento dei gas ossigeno, azoto, e anidride carbonica libera e semicombinata usai il processo gassometrico.

La valutazione dell' idrogeno solforato totale venne effettuata seguendo il processo Dupasquier, impiegando soluzione $\frac{N}{20}$ di jodio. Venne del pari alla sorgente precipitato in un volume misurato d'acqua tutto l'idrogeno solforato (libero, semicombinato e combinato) con soluzione di nitrato argentico fortemente ammoniacale, e trasformato poscia il solfuro d'argento in cloruro, dal peso del quale fu calcolato quello dell'idrogeno solforato corrispondente. La concordanza notata fra i risultati forniti dalla prima e dalla seconda valutazione, condusse ad escludere nell' acqua in esame la presenza degli iposolfiti.

Mediante corrente d'idrogeno depurato attraverso soluzione concentrata alcalina di permanganato potassico, e ad altra di potassa caustica, fu espulso alla sorgente tutto l' idrogeno solforato libero da 250 cm.³ di acqua, operando a freddo e all'ombra. Si introdusse poi nel pallone rapidamente una soluzione neutra di cloruro manganoso, e riattivata la corrente d' idrogeno; l' acido solfidrico semicombimato così espulso venne dosato facendo gorgogliare la corrente gassosa in uu volume misurato di soluzione $\frac{N}{20}$ di jodio. Quello combinato fu valutato ossidando il solfuro manganoso con clorato potassico e carbonato sodico, e dosando quindi l' SO^3 formatosi.

L'anidride carbonica totale fu dosata precipitandola alla sorgente, da un volume misurato di acqua, con soluzione di cloruro di calcio ammoniacale; venne quindi scomposto nel Laboratorio il carbonato precipitatosi con acido cloridrico, e raccolto il gas svoltosi, secco e puro in tubi ad U contenenti calce sodata. Feci uso per tale de-

terminazione dell' apparecchio consigliato dal Fresenius (Analyse quantitative, pag. 378).

Per la determinazione dell' ammoniaca fu distillato Kgr. 1,533 di acqua, nettamente acidificata con acido cloridrico, entro storta tubulata, fino a ridurla a piccolo volume; ne liberai l' ammoniaca con magnesia precipitata di recente e calcinata, condensandola in soluzione di acido cloridrico dalla quale fu poi precipitata allo stato di cloroplatinato. Dal peso del platino residuato dalla calcinazione del cloroplatinato ammonico calcolai quello dell'ammoniaca ad esso corrispondente.

Espulsi dall' acqua mercè corrente d'anidride carbonica, a 60° C. l' idrogeno solforato e l' ammoniaca, acidulandola poi con acido solforico diluito e riattivando la corrente di anidride carbonica, vi dosai le sostanze organiche col metodo di Kubel, calcolandole poscia in acido ossalico biidrato.

Finalmente per la ricerca dell' arsenico operai sul residuo dello svaporamento di 20 litri d' acqua sulfurea, distruggendovi le materie organiche seguendo il processo Fresenius-Babo, e facendo uso di poi dell' apparecchio dagli stessi autori consigliato.

A. Risultati forniti direttamente dall' analisi, riferiti ad 1 Kgr. d'acqua minerale.

Ossigeno [1] cc. 0,625 pari a . .	gr.	0,000851
Azoto [1] cc. 17,410 „ „ . . .	„	0,020799
Anidride carbonica [1] libera e semicombinata } cc. 169,95 pari a	„	0,319660
Anidride carbonica totale . . .	„	0,507250
Idrogeno solforato totale. . . .	„	0,065230
Idrogeno solforato combinato . . .	„	0,001456
„ „ semicombinato . .	„	0,001456
Cloro	„	0,106827
Anidride solforica	„	1,233900
„ silicica	„	0,044260

[1] I volumi dei gas sono riferiti alla temperatura di 14° C. (temperatura dell'acqua alla sorgente) ed alla pressione di mm. 760.

Ossido di calcio totale	„	0,863390
„ „ combinato a CO^2 . .	„	0,222750
„ di magnesio totale . . .	„	0,152820
„ di sodio	„	0,110330
„ di potassio	„	0,017780
Ammoniaca	„	0,001053
Ossido ferrico	„	0,000874
Fosfato di alluminio	„	0,000463
Sostanze organiche (in $C_2O_4H_2 + 2H_2O$) .	„	0.107100
Manganese		tracce
Arsenico		tracce piccoliss.
Residuo totale secco a 180° . . .	gr.	2,7923

Per controllare la giustezza dei sovraesposti risultati analitici trattai il residuo secco con acido solforico (previa aggiunta di acido cloridrico), portai a secco, poi al rosso, trasformando i bisolfati a solfati neutri mercè l'impiego di carbonato ammonico purissimo.

Comparai quindi il peso del nuovo residuo di solfati (riguardandovi il ferro allo stato di perossido, e l'allumina in quello di fosfato) col totale dei numeri ottenuti calcolando a solfati neutri i sali alcalini fissi, e gli alcalino-terrosi, e terrosi, aumentato del peso del Fe_2O_3, della SiO_2, e del fosfato di alluminio.

Ecco i risultati ottenuti:

B.	CaO	gr. 0,86339	corrisponde a	$CaSO_4$.	gr.	2,09679
	MgO	„ 0,15282	„	$MgSO_4$.	„	0,45846
	Na_2O	„ 0,11033	„	Na_2SO_4 .	„	0,25267
	K_2O	„ 0,01778	„	K_2SO_4 .	„	0,03293
	Sesquiossido di ferro (Fe_2O_3)				„	0,00087
	Fosfato di alluminio				„	0,00046
	Silice (SiO_2)				„	0,04426
				Totale	gr.	2,88644

Residuo fisso dopo trattamento con ac. solforico „ 2,89700

I risultati analitici sovraesposti possono venire raggruppati nella seguente maniera:

C.	Carbonato di calcio	gr.	0,397768
	„ di magnesio	„	0,005822
	„ di sodio	„	0,018499
	„ di ammonio	„	0,002972
	„ ferroso	„	0,001267
	Solfato di calcio	„	1,555840
	„ di magnesio.	„	0,450144
	„ di sodio	„	0,033022
	Silicato di sodio (Na_2SiO_3)	„	0,001228
	Fosfato di alluminio.	„	0,000463
	Cloruro di potassio	„	0,028110
	„ di sodio	„	0,154245
	Solfuro di sodio (Na_2S)	„	0,003334
	Silice libera	„	0,043656
	Sostanze organiche (in $C_2O_4H_2 + 2H_2O$) .	„	0,107100
	Anidride carbonica semicombinata . .	„	0,187660
	„ „ libera cc. 70,212 pari a	„	0,132230
	Idrogeno solforato semicombinato . .	„	0,001453
	„ „ libero cc. 43,06 corrispondente a	„	0,062384
	Ossigeno cc. 0,625 pari	„	0,000851
	Azoto cc. 17,41 „	„	0,020799
	Tracce di manganese e di arsenico.		

Calcolando infine i carbonati neutri a bicarbonati, e il solfuro di sodio a solfidrato di solfuro, allora in 1 Kgr. d'acqua solfurea del Gallo trovansi disciolte alla temperatura di 14° C, ed alla pressione di 760 mm. le seguenti sostanze:

D.	Anidride carbonica libera	cc. 70,212	pari a gr.	0,132230
	Idrogeno solforato libero	cc. 43,06	„ „ „	0,062384
	Ossigeno	cc. 0,625	„ „ „	0,000851
	Azoto	cc. 17,41	„ „ „	0,020799

Bicarbonato di calcio	gr. 0,522786
„ di magnesio	„ 0,008872
„ di sodio	„ 0,026178
„ di ammonio	„ 0,004334
„ ferroso	„ 0,001748
Solfato di calcio	„ 1,555840
„ di magnesio	„ 0,450144
„ di sodio	„ 0,033022
Silicato di sodio	„ 0,001228
Fosfato di alluminio	„ 0,000463
Cloruro di potassio	„ 0,028110
„ di sodio	„ 0,154245
Solfidrato di sodio (NaHS)	„ 0,004787
Silice libera	„ 0,043656
Sostanze organiche (in $C_2O_4H_2 + 2H_2O$) .	„ 0,107100
Manganese	tracce
Arsenico	tracce piccoliss.
Totale delle sostanze solide e gassose disciolte in 1 Kgr. d'acqua del Gallo, essendo { t = 14⁰, P = 760 mm. }	gr. 3,158777
Residuo secco a 180⁰	gr. 2,792300

Analisi del fango.

Questo fango, estratto di recente dalla larga fossa, ove l'acqua solfurea lo ricopre, è bruno [1], ed emana forte odore di acido solfidrico; e con tali caratteri si mantiene per vario tempo in barattoli ben chiusi. Esposto all'aria però, lentamente a temperatura ordinaria, rapidamente a 100⁰, perde ogni odore, e seccandosi diviene grigio-giallastro. Con acido cloridrico dà notevole effervescenza, e vi si scioglie in parte. L'acido solforico concentrato e caldo lo disgrega quasi completamente.

L'analisi di questo fango venne condotta seguendo l'ordinario processo di analisi quantitativa dettato dal Fresenius.

Reputo tuttavia necessario di fare anche quì alcune annotazioni:

[1] Il fango è bruno per solfuro ferroso.

1° La terra asciugata previamente all'aria e ridotta in polvere finissima venne essiccata alla stufa a 125°.

2° Lo zolfo totale venne determinato direttamente sul fango asciugato all'aria. Umettatolo con soluzione concentrata di nitrato potassico purissimo, portai a secco e poi al rosso, dosandovi quindi l'SO^3, che rapportai col calcolo a 100 p. di terra secca a 125°.

3° L'ammoniaca fu eliminata dal fango distillandolo con magnesia calcinata, e quindi raccolta in soluzione $\frac{N}{20}$ di acido cloridrico.

4° L' anidride carbonica venne desunta dall' aumento di peso subìto da un apparecchio di assorbimento a potassa caustica in cui fu guidato il gas svoltosi nell' azione dell' acido cloridrico sul fango secco a 125°. Mi servii dello stesso apparecchio Fresenius del quale ho fatto menzione nell' anilisi dell' acqua, rimpiazzando però i due tubi a calce sodata e a cloruro di calcio, con tubi a potassa caustica (solida e in soluzione concentrata).

5° Pel dosamento della silice totale effettuai il disgregamento della terra con carbonato sodico puro alla fusione; il dosamento delle singole basi fisse fu eseguito sul prodotto della disgregazione del fango con gli acidi fluoridrico e solforico.

6° Per la ricerca dell'arsenico impiegai il processo di distruzione delle materie organiche Fresenius-Babo, e successivamente dell'apparecchio dagli stessi autori consigliato a tale scopo.

7° Il peso complessivo delle materie organiche e dell' acqua fissa esistenti nel fango secco a 125°, venne desunta dalla perdita da esso subìta colla calcinazione, diminuita di quella corrispondente all' anidride carbonica dei carbonati, ai sali ammoniacali, e allo zolfo libero. Come complemento di tale determinazione intrapresi il dosamento del carbonio organico, e dell'azoto organico.

Il dosamento del carbonio organico venne effettuato bruciando il fango secco a 125° in tubo da combustioni con cromato di piombo. Sottratta dall' anidride carbonica condensata nell' apparecchio a potassa, quella già nota dei carbonati, in base al peso residuato fu calcolato quello del carbonio delle sostanze organiche.

Pel dosamento dell' azoto organico seguii il processo Will e Varrentrapp, condensando l' ammoniaca svoltasi in volume misurato di acido ossalico $\frac{N}{10}$. Non contenendo il fango nitrati, la dif-

ferenza fra il peso dell' azoto totale e quello dell'azoto ammoniacale, fornì il peso dell'azoto organico.

8° Il fango secco a 125° non contiene che tracce piccolissime di solfuri. Perciò la differenza fra il peso dello zolfo totale (fornito dalla esperienza n. 2) e quello dello zolfo dei solfati fu considerato quale zolfo libero. Trattando infatti il fango secco all'aria con etere anidro passa in questo veicolo dello zolfo.

Ecco ora i risultati forniti dall'analisi riferiti a 100 p. di fango secco a 125°.

E.	Anidride carbonica	p.	14,3163
	„ solforica	„	0,9854
	„ fosforica	„	0,0830
	„ silicica libera	„	9,1843
	„ „ combinata	„	23,3904
	Zolfo libero	„	0,4582
	Cloro	„	0,0069
	Idrogeno solforato		tracce
	Ossido di ferro (Fe_2O_3)	gr.	6,5730
	„ di alluminio	„	11,6757
	„ di calcio	„	14,8949
	„ di magnesio	„	5,8427
	„ di potassio	„	3,5556
	„ di sodio	„	2,3515
	Ammoniaca (NH_3)	„	0,0512
	Acqua fissa e materie organiche	„	6,2531
	Carbonio organico	„	3,1864
	Azoto organico	„	0,0921
	Manganese		tracce
	Solfato di bario		tracce
	Arsenico		tracce piccolis.

E poichè nella soluzione acquosa di detto fango l'analisi rivelò piccole quantità di solfati, di cloruri e di ammoniaca; nella soluzione fatta con acido cloridrico diluito molta calce, della magnesia, dell'acido fosforico, del ferro e dell'allumina, e degli ossidi alcalini; e niuna traccia apprezzabile di calce e di ossido ferrico ri-

mane nella porzione del fango insolubile in acido cloridrico sì diluito che concentrato, così la composizione di 100 p. di fango secco a 125^0 potrà essere espressa come segue:

F.	Solfato di ammoniaca $(NH_4)_2SO_4$.	p.	0,1988
	„ di calcio	„	1,4703
	Fosfato di calcio	„	0,1812
	Carbonato di calcio	„	25,3416
	„ di magnesio . . .	„	6,0442
	Cloruro di sodio	„	0,0114
Combinati a SiO_2	Ossido di potassio	„	3,5556
	„ di sodio	„	2,3455
	„ di magnesio	„	2,9645
	„ di alluminio	„	11,6757
	Ossido ferrico	„	6,5730
	Silice combinata	„	23,3904
	„ libera	„	9,1843
	Zolfo libero	„	0,4582
	Materie organiche { C 3,1864 ; Az 0,0921 } e acqua fissa	„	6,2531
	Manganese		tracce
	Salfato di bario		tracce
	Arsenico		tracce piccolis.
	Sostanze indeterminate e perdite .	p.	0,3522
	Totale	p.	100,0000

I caratteri specifici dell' acqua solfurea del Gallo, emergenti dall'esame della tabella D, atti a stabilirne le sue indicazioni terapeutiche, vengono determinati: dalla sua ricchezza in anidride carbonica libera e in acido solfidrico del pari libero; dalla presenza in essa di quantità notevoli di solfato magnesiaco e di cloruro sodico, di piccole ma non trascurabili quantità di solfato sodico, di bicarbonati alcalini e ferroso, e di solfuro alcalino. Nè devesi infine trascurare, sebbene vi sia presente solo per piccolissime tracce, l'arsenico. È a tali sostanze che devonsi l' odore ed il sapore caratteristici dell' acqua esaminata. Nè la notevole quantità di solfato calcico (che è fra i principi mineralizzatori dell' acqua

il più importante costituente quantitativamente) esercita influenza apprezzabile sulle proprietà organoleptiche dell'acqua; essa infatti, in grazia degli altri principi solidi e gassosi che accompagnano il solfato calcico, non è affatto dura al palato. Essa quindi presenta buoni elementi per essere classificata fra le acque dotate di azione diuretica e leggermente lassativa, e altresì utili nella cura delle malattie cutanee, e linfatiche [1].

Queste previsioni ricevettero dalla pratica ampia conferma.

L' egregio Dott. Bedeschi che più volte anche di recente ebbe a consigliarla tanto per uso interno che per bagni, la trovò infatti eminentemente vantaggiosa in generale nella cura delle affezioni cutanee, nella scrofola, negli ingorghi epatici, nelle malattie linfatiche e in quelle dell' apparato urinario. Sotto il suo uso protratto notasi infatti: accelerazione nella circolazione sanguigna, diuresi fortemente aumentato, e rapido riordinamento delle funzioni dell'assimilazione.

Ma dove l' acqua del Gallo svela un' azione veramente specifica e prontamente risolutiva si è nei catarri gastro-enterici cronici in generale, e più specialmente in quelli derivanti da fermentazione di sostanze organiche nel tubo intestinale, (come ad es.: diarree estive dei bambini, ecc.). Essa agisce adunque come un ottimo antisettico.

Il fango ci si presenta, per le risultanze analitiche date dalla tabella F, costituito essenzialmente di carbonato calcico e di silicati di metalli alcalini (sodio e potassio), di allumínio e di magnesio; poi di silice libera, di ossido ferrico e di carbonato magnesiaco. Vanno notati infine lo zolfo e le sostanze organiche ricche di carbonio, in parte azotate, quantunque d' indole indeterminata. Anche quì come nell' acqua appare l' arsenico in forma di tracce piccolissime.

Il prefato Dott. Bedeschi ebbe a notare vantaggi notevolissimi coll'uso esterno di questo fango in numerosi casi di malattie della cute, e di artriti reumatiche. Occorre però, affinchè la sua applicazione riesca veramente efficace, che il fango sia estratto dalla fossa nella quale l' acqua lo ricopre, assai di recente. L' azione

[1] Niuna deduzione può trarsi dalle sostanze organiche presenti nell'acqua, non essendo determinata la loro natura.

benefica di questo fango non esclusivamente allo zolfo libero, che del resto vi si rinviene in proporzione non molto ragguardevole, va quindi a mio parere attribuita, ma altresì ed essenzialmente all' acido solfidrico del quale è ricco l' acqua che lo impregna, e che si evola in breve esponendo il fango all' aria, e con molta probabilità anche alle sostanze organiche, alquanto azotate, che l' accompagnano.

Scopo di questa mia pubblicazione è di rendere notoria in provincia l' esistenza di questa modesta sì ma provvida ricchezza naturale. Mi auguro pertanto che molti sofferenti vi accorrano a ristorarvi la loro compromessa salute. Ai beneficii direttamente derivanti dalla cura dell' acqua solfurea e del fango della Valle del Gallo troveranno provvidamente associati quelli non meno preziosi dispensati dal clima salubre di quella ubertosa regione.

Urbino. Giugno 1892.

Sui prodotti di condensazione delle aldeidi nitrobenzoiche colla dimetil- e colla monometilresorcina;

nota di MENOTTI ZENONI.

(*Giunta il 3 luglio 1892*).

Fra i numerosissimi prodotti di condensazione a cui può dar luogo la reazione del Baeyer, dal Prof. Bertoni estesa alle nitroaldeidi ed ai più svariati composti chimici [1], io ho studiato quelli che s' ingenerano per l' azione delle aldeidi nitrobenzoiche sulla dimetil- e sulla monomotilresorcina, prescelte fra gli eteri metilici sottoposti all'investigazione nel senso della suaccennata reazione [2].

[1] G. Bertoni. " Di una nuova serie di ossinitroderivati del fenilmetano ed omologhi ". Nota letta al R. Istituto Lombardo di S. e L. Luglio 1890.

[2] Annuario del Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale, pubblicato dal Prof. G. Bertoni 1890, pag. 4.

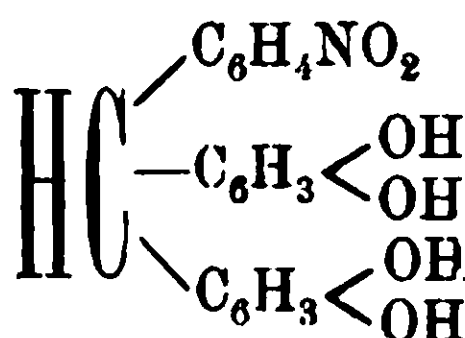
I.

Metanitrobenzaldeide e dimetilresorcina.

A parti uguali di etere dimetilico della resorcina e di aldeide metanitrobenzoica, scaldate a bagno maria si aggiunge 1 cc. di $H_2SO_4 + 3$ aq. pure debolmente riscaldato. Dopo pochi secondi comincia a separarsi una massa giallognola, densa, simile alla cera, che, per raffreddamento, solidifica e diventa friabile. Lavata ripetutamente con acqua calda, nella quale è pochissimo solubile, separata dall'acqua, seccata e ridotta in polvere la sostanza si fece quindi bollire con alcool nel quale è pure poco solubile, anche all'ebollizione. Con questo trattamento vengono eliminate le ultime traccio di metanitrobenzaldeide sfuggite alla reazione. La massa, raccolta su filtro, si discioglie per ultimo nel cloroformio a lieve calore e dalla soluzione, versata nell'alcool, si riprecipita la sostanza allo stato di fiocchi giallo-chiari, col quale trattamento si è certi di allontanare ogni traccia di dimetilresorcina inalterata. Si completa la purificazione ridisciogliendo un' ultima volta il prodotto così ottenuto nel cloroformio e buttando la soluzione nell'etere, in seno al quale la sostanza di nuovo si precipita.

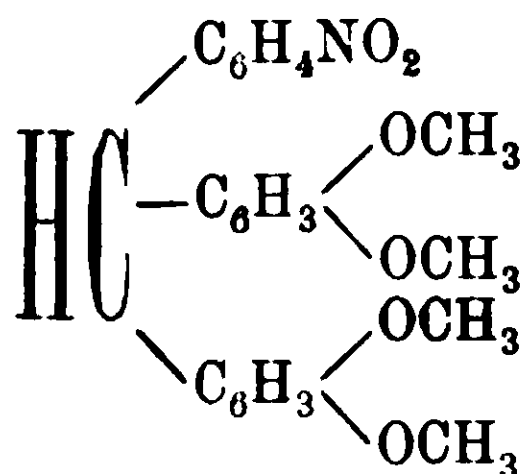
Il composto è solubile nell'acido acetico, solubilissimo nell'etere acetico; quasi insolubile nella benzina, nella ligroina e nel solfuro di carbonio. Ogni tentativo fatto per ottenerlo cristallizzato riuscì infruttuoso. A 158-160^0 comincia a imbrunirsi ed accenna a scomporsi senza fondere.

Poichè tanto l'aldeide *para-* (1) quanto la *metanitrobenzoica* (2), condensandosi colla resorcina, danno luogo rispettivamente ad un *para* e ad un *metanitrofenildiresorcinmetano* rappresentabili colla formola

$$HC\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_3<^{OH}_{OH} \\ C_6H_3<^{OH}_{OH} \end{cases}$$

(1) G. Siboni. " Tre altri nuovi prodotti di condensazione delle aldeidi nitrobenzoiche cogli ossibenzoli ". Gazz. chim. ital. Anno 1891. fase. X.

(2) G. De Varda e M. Zenoni. " Sui prodotti di condensazione dell' aldeide m-nitrobenzoica col fenolo e la resorcina ". Gazz. chim ital. 1891, fasc. II.

così era presumibile che nella reazione descritta si fosse formato un *metanitrofenildimetildiresorcinmetano* cui doveva spettare la seguente formola:

$$HC\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ -C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases} \\ C_6H_3\begin{cases} OCH_3 \\ OCH_3 \end{cases} \end{cases}$$

per la quale si calcola

$C = 67,48\ \%$
$H = 5,62\ \%$
$N = 3,42\ \%$

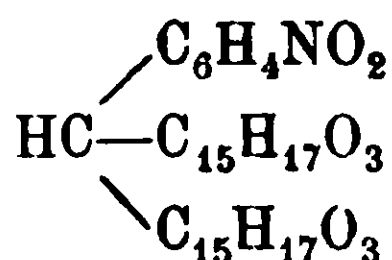
senonchè i risultati analitici condussero ad altra formola. Una determinazione di azoto del composto descritto fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2007 di sostanza diedero 8,8 cc. di azoto misurato a 18^0 e 757,9 mm..

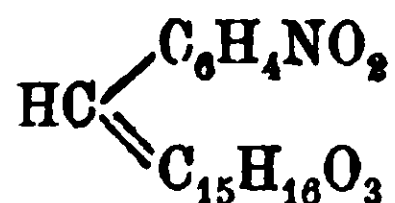
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{23}O_6N$
N =	5,05 %	3,42 %

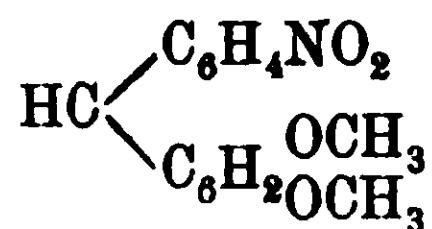
Il quantitativo in azoto scostandosi in modo così rilevante dal calcolato per la formola di un metanitrofenildimetildiresorcinmetano, ho dubitato subito che la reazione fosse avvenuta in un senso diverso ma non nuovo a prodotti precedentemente ottenuti con analogo trattamento. G. Bertoni infatti (¹), per azione della metanitrobenzaldeide sulla santonina, anzichè ad un composto rappresentabile, secondo l'andamento generale della reazione, dalla formola

$$HC\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_{15}H_{17}O_3 \\ C_{15}H_{17}O_3 \end{cases}$$

(¹) G. Bertoni. "Metanitrofenilsantoninmetano". Gazz. Chim. Ital. 1891, fasc. X.

pervenne ad un composto che all' analisi diede cifre concordanti colla formola

$$HC\begin{matrix} \diagup C_6H_4NO_2 \\ \diagdown C_{15}H_{16}O_3 \end{matrix}$$

e cioè ad un *metanitrofenilsantoninmetano.*

La condensazione può avvenire dunque anche fra una molecola della nitroaldeide e una molecola dell' altro composto messo a reagire. Infatti, secondo tale ipotesi, il quantitativo di azoto trovato corrisponde perfettamente al calcolato per la formola di un metanitrofenildimetilresorcinmetano della formola :

$$HC\begin{matrix} \diagup C_6H_4NO_2 \\ \diagdown C_6H_2\begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{13}NO_4$
N =	5,05 %	5,16 %

La determinazione quantitativa dei metossili confermò i risultati surriferiti, convalidando l' ipotesi che alla reazione prende parte una molecola sola della dimetilresorcina e che al composto risultante spetti quindi la formola suesposta.

Gr. 0,1957 di sostanza diedero gr. 0,3319 di (AgJ) corrispondenti a

$$(OCH_3)\ \% = 22,44$$

mentre per la formola sopra citata $C_{15}H_{13}NO_4$ si calcola

$$(OCH_3)\ \% = 22,87$$

II.

Prodotti di condensazione delle aldeidi orto- e paranitrobenzoica colla dimetilresorcina.

Si preparano e si purificano in modo analogo a quello descritto per il prodotto di condensazione colla metanitrobenzaldeide. Solo è da osservarsi che entrambi (e specialmente il prodotto coll' al-

deide *orto* di color verde-cupo) si alterano facilmente lasciati a sè all'aria; quello coli' aldeide *para* è di color giallo-pallido ed assai più stabile. Per le altre proprietà fisiche essi assomigliano perfettamente al loro isomero sopra descritto.

L'analisi elementare, eseguita sul prodotto ottenuto colla paranitrobenzaldeide condusse ai seguenti risultati:

Gr. 0,2153 di sostanza dettero gr. 0,5229 di CO_2 e gr. 0,1015 di H_2O.

In 100 parti:

trovato		calcolato per $C_{15}H_{13}NO_4$	
C =	66,24	C =	66,42
H =	5,23	H =	4,79

Ciascuno dei tre composti sopra descritti si potrebbe anche denominare *o-p-m-nitrobenzilidendimetilresorcina* come ha fatto Wartanian [1] colla chinaldina; ma poichè l' antica terminologia può ancora essere usufruita, così non mi sembrò necessario abbandonare il tipo del trifenilmetano.

III.

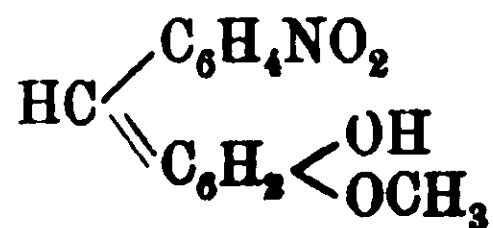
Prodotto di condensazione dell'aldeide metanitrobenzoica colla monometilresorcina.

Grammi 7 di aldeide metanitrobenzoica si riscaldarono con gr. 6 di monometilresorcina fino a fusione completa della massa. Si aggiunsero quindi al miscuglio poche goccie di acido solforico diluito (H_2SO_4 + 3 aq.) e la reazione intervenne tosto vivissima, con innalzamento di temperatura. La massa, col raffreddamento, a poco a poco solidificò e il prodotto così ottenuto si riscaldò, per molto tempo, con acqua, nell'intento di allontanare l'eccesso di aldeide. Decantato il liquido, si sciolse quindi il prodotto in alcool a freddo, e dalla soluzione alcoolica, buttata in molt' acqua, esso si separò sotto forma di una sostanza fioccosa di color giallo-zolfo. Questa, raccolta su filtro e seccata, si purificò un' ultima volta scioglien-

(1) Wartanian. Berl. Ber. 1890, pag. 3644.

dola nell'etere e buttando la soluzione eterea nella ligroina, nella quale il composto è insolubile. Il nuovo prodotto è solubile nell'etere solforico, più solubile nell' etere acetico, solubilissimo nell'alcool; è poco solubile nel cloroformio, insolubile nella benzina e nella ligroina, anche a caldo. Alla temperatura di 150° comincia ad imbrunire ed accenna a scomporsi senza fondere.

La reazione si svolse, anche in questo caso, nel senso osservato per la dimetilresorcina e si pervenne così ad un metanitrofenilmonometilresorcinmetano della formola:

$$HC\begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_3\begin{cases} OH \\ OCH_3 \end{cases} \end{cases}$$

L'analisi elementare, infatti, eseguita sul prodotto seccato nel vuoto e su acido solforico fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,202 di sostanza diedero gr. 0,485 di CO_2 e gr. 0,085 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{11}NO_4$
C =	65,44	65,36
H =	4,67	4,28

Una determinazione di ossimetili, secondo il metodo di Zeisel, fornì i seguenti dati:

Gr. 0,2003 di sostanza diedero gr. 0,1826 di AgJ.

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{11}NO_4$
$(OCH)_3$ % =	12,05	12,06 %

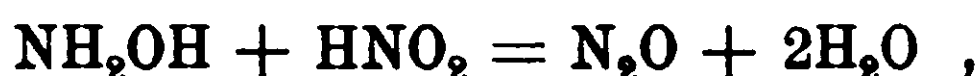
Livorno. Laboratorio di Chimica Generale e Tecnologica della R. Accademia Navale. Giugno 1892.

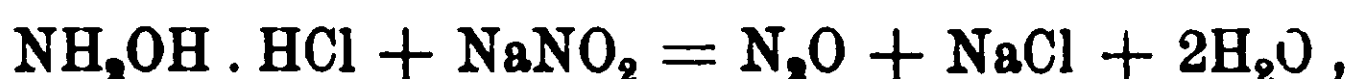
Sulla reazione tra i sali d'idrossilammina ed i nitriti;

nota di CLEMENTE MONTEMARTINI.

(*Giunta l'8 luglio 1892*).

1. Quando sono posti in presenza acido nitroso ed idrossilammina ha luogo la nota reazione di V. Meyer [1]

$$NH_2OH + HNO_2 = N_2O + 2H_2O \quad ,$$

ed in un mio precedente lavoro [2] ho dimostrato che questa reazione avviene istantaneamente quando la soluzione è acida e quindi l'acido nitroso è libero [3]. Se invece non solo l'idrossilammina è allo stato di sale, ma anche l'acido nitroso è combinato a qualche base, la reazione che p. es. per cloridrato d'idrossilammina e nitrito di sodio sarebbe

$$NH_2OH \,.\, HCl + NaNO_2 = N_2O + NaCl + 2H_2O \,,$$

si produce ancora, ma con tale lentezza da permetterne lo studio della velocità. Si ha con questa reazione un procedimento di secondo ordine ed ho creduto utile eseguire ricerche per determinare l'influenza che sulla velocità di reazione possono avere la concentrazione, la temperatura, la presenza di sali stranieri, il cambiamento o dell'acido o della base che sono combinati rispettivamente all'idrossilammina ed all'acido nitroso.

Lo studio fu fatto con soluzioni che contenevano egual numero di molecole di acido nitroso ed idrossilammina, perchè così le equazioni differenziali generali che rappresentano un procedimento di secondo ordine,

$$-\frac{dC_I}{dT} = k_I C_I C_{II} \quad ; \quad -\frac{dC_{II}}{dT} = k_{II} C_I C_{II} \qquad (\alpha)$$

(in cui C_I e C_{II} indicano le concentrazioni dei corpi reagenti, T

[1] Ann. der Chem. und Pharm. CLXXV, 141.

[2] Mem. R. Acc. delle Scienze di Torino (II) XLII; oppure Gazz. chim. ital. XXII, I. 297.

[3] Berthelot. Ann. de Chim. et de Phys. [5] VI, 145.

il tempo, k_I e k_{II} due costanti) si riducono, quando le concentrazioni siano riferite ai pesi molecolari, alla sola equazione

$$-\frac{dC}{dT} = kC^2 \qquad (\beta)$$

In questa ai differenziali parziali ho sostituiti i totali perchè si può ritenere che il procedimento avvenga a volume costante.

Le soluzioni che contenevano le sostanze reagenti, nelle dette proporzioni, erano tenute in ambiente a temperatura costante, ed in porzioni di esse, che prelevavo a vari intervalli di tempo, misuravo l'andamento della reazione.

2. Per conoscere le porzioni di sostanze che in un dato tempo si combinavano, determinavo la sola idrossilammina con soluzioni titolate di iodio in presenza di un eccesso di ossido di magnesio come propose Meyeringh (1). Questo metodo d'analisi dell'idrossilammina dà ottimi risultati. Vi è un po' di difficoltà nel cogliere la fine della reazione perchè essa non è così netta come nelle solite analisi iodometriche, la presenza di una materia sospesa (MgO) ritardando la percezione della colorazione della salda di amido. Però coll'abitudine e sopratutto coll'operare sempre in condizioni eguali si arriva facilmente a far scomparire ogni divergenza fra i risultati.

Prima di applicare il metodo di Meyeringh nelle mie esperienze è necessario di esaminare se esso può ivi fornire risultati esatti. Infatti per servirmi di una soluzione un po' concentrata di iodio ho dovuto ricorrere al ioduro di potassio, ora, siccome i ioduri sono decomposti dai nitriti può sorgere il dubbio che quest'azione disturbi l'analisi delle mie soluzioni che sempre contengono tali sali. Oltre a questo si può anche pensare che, avvenendo la reazione in soluzione alcalina, del iodio sia consumato nell'ossidazione dei nitriti.

Se ad una soluzione di nitrito si aggiunge dell'ossido di magnesio, della salda d'amido ed un ioduro, non si ha alcuna colorazione anche dopo un tempo abbastanza lungo. Le seguenti esperienze provano poi che non si ha da temere altra causa di

(1) Ber. der deut. Chem. Ges. X, 1940.

errore nelle analisi da me eseguite. — Preparai soluzioni di cloridrato e di solfato di idrossilammina, ed in porzioni eguali di ciascuna di esse determinai l'idrossilammina col metodo di Meyeringh, eseguendo l'analisi in alcuni casi in presenza di nitrito sodico puro. Ecco i numeri ottenuti; essi esprimono in grammi la quantità di idrossilammina trovata nelle porzioni di soluzione degli accennati sali:

$NH_2OH . HCl$	gr. 0,02045
	„ 0,02038
	„ 0,02210 con gr. 0,1 di $NaNO_2$
	„ 0,02100 „ „ „ „

$(NH_2OH)_2 . H_2SO_2$	gr. 0,03276
	„ 0,03290
	„ 0,03473 con gr. 0,1 di $NaNO_2$
	„ 0,03385 „ „ „ „

Risulta che in presenza di un nitrito si ha un errore in più probabilmente dovuto ad un principio di ossidazione del nitrito in presenza di ossido di magnesio, giacchè i nitriti puri non lasciano riscontrare tale fatto. Questo errore però diminuisce col diminuire della concentrazione, ed operando colle concentrazioni impiegate nelle mie ricerche, esso quasi scompare come si vede da queste altre esperienze:

$(NH_2OH)_2 . H_2SO_4$	gr. 0,02856
	„ 0,02876
	„ 0,02883 con $NaNO_2$
	„ 0,02890 „ „

Si può quindi giustamente applicare il metodo di Meyeringh per la determinazione dell'idrossilammina nelle mie ricerche.

3. La mia attenzione fu prima rivolta a determinare quale concentrazione fosse la più adatta per lo studio della velocità di reazione tra i nitriti ed i sali di idrossilammina. Le esperienze furono fatte con nitrito sodico e cloridrato d'idrossilammina. Il nitrito fu preparato trattando soluzioni di nitrito d'argento cristallizzato con

cloruro di sodio puro ed impiegato in giusta proporzione [1]. A porzioni della soluzione di nitrito sodico si aggiungevano porzioni molecolarmente equivalenti di soluzioni titolate di cloridrato di idrossilammina, si portava la miscela ad un certo volume ed in una parte misurata si determinava subito l'idrossilammina. Questo dato invece di quello delle pesate servì in tutte le esperienze a stabilire la concentrazione iniziale. La fissazione dell'idrossilammina in questa prima porzione ed in quelle che si misurano dopo, va fatta con qualche prontezza: per non dar tempo alla reazione di continuare nella porzione che si estrae per l'analisi, la si mescola, subito dopo misurata, con molt'acqua; si può così essere sicuri di eliminare questa causa di errore per la lentezza della reazione in soluzioni molto diluite.

Nelle seguenti tre esperienze le sostanze furono impiegate in modo da avere concentrazioni che stessero fra di loro nel rapporto 4 : 2 : 1, intendendo *per concentrazione C la quantità di idrossilammina contenuta in 100 cc. della soluzione.* In tutti i prospetti poi il tempo, che è indicato col simbolo T, è espresso in minuti primi. La temperatura alla quale furono eseguite queste prime tre esperienze è di 16°.

Esperienza I		
T	C	k
0	0,09565	
88	0,04346	0,143
117	0,02791	0,217
213	0,01238	0,330
479	0,00188	1,088
632	0,00091	1,715

Esperienza II		
T	C	k
0	0,04908	
77	0,02820	0,196
176	0,02583	0,104
262	0,01775	0,137
527	0,00704	0,230
682	0,00449	0,297

[1] Tatti i nitriti impiegati in seguito sono stati preparati con questo metodo,

Esperienza III		
T	C	k
0	0,03607	
78	0,02968	0,077
195	0,02213	0,090
460	0,01449	0,090
618	0,01200	0,090
1502	0,00769	0,068
1690	0,00705	0,067

Come si vede, dai valori riportati nelle colonne C, nei primi 80 minuti, dopo che si considera cominciata la reazione, si ha quasi il consumo di metà delle sostanze reagenti nell'esperienza I, quasi di un terzo nell' esperienza II. Queste velocità di reazione sono troppo forti, quindi per le restanti ricerche ho sempre adottate soluzioni di concentrazione eguale a quella dell'esperienza III.

Nei singoli prospetti, accanto alla colonna C ho riprodotti i valori di k calcolati per ogni esperienza colla formola :

$$k = \frac{1}{T}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$$

che si ottiene integrando l' equazione (β) e chiamando C_0 la concentrazione iniziale. Dall' ispezione dei valori di k per queste tre prime esperienze si vede che la costanza si ha solo per l' esperienza III. Nella prima k cresce fortemente; nella II esso oscilla ma non è costante, anzi per le ultime concentrazioni cresce. Valori di k meno variabili si sarebbero potuti ottenere prendendo per C_0 non la concentrazione iniziale, ma quelle rispondenti p. es. al tempo 117 nella I, ed al tempo 176 nella II; noto però che ciò equivale a considerare la reazione come compientesi in soluzioni più diluite e quasi rispondenti all' esperienza III. Si avrebbe per di più lo svantaggio di studiare la reazione in presenza di un eccesso di cloruro di sodio.

4. Lo svantaggio che si accenna alla fine del precedente paragrafo non è piccolo perchè la costante k, del procedimento stu-

diato, varia molto da esperienza ad esperienza appena se ne cambino di poco le condizioni. La temperatura ha sui valori di k un'influenza fortissima, basta considerare le esperienze III, IV e VI fatte rispettivamente a 16°, 21° e 28°. Molta influenza la hanno pure le sostanze estranee come lo mostra il confronto tra le esperienze IV e V, fatte entrambe alla stessa temperatura (21°), colle stesse soluzioni, ma aggiungendo nella V circa gr. 1,5 di cloruro di sodio per litro.

Esperienza IV		
T	C	k
0	0,03685	
120	0,02160	0,160
185	0,01870	0,142
245	0,01518	0,158
462	0,01085	0,141
559	0,01010	0,128
1536	0,00648	0,083

Esperienza V		
T	C	k
0	0,03699	
60	0,02578	0,196
120	0,01933	0,206
196	0,01442	0,216
256	0,01229	0,212
467	0,00959	0,165
571	0,00853	0,158

Esperienza VI		
T	C	k
0	0,03191	
30	0.02257	0,432
60	0,01732	0,441
90	0,01423	0,432
120	0,01276	0,392
180	0,00976	0,395
240	0,00717	0,450
557	0,00297	0,543
661	0,00276	0,501

Il valore di k è diverso in queste tre esperienze, esso però mostra sempre che il procedimento studiato soddisfa alle leggi di un procedimento di secondo ordine. — Se si considerano gli ultimi valori assunti da k in ciascuna di queste esperienze e nella III, si vede che essi si scostano dai precedenti, tanto che non si può più dire che k si mantenga costante per queste ultime concentrazioni. La reazione studiata dunque non segue durante l'intero suo compiersi la legge di un procedimento di secondo ordine, ma per soluzioni diluite pare influesca forse molto la presenza del sale antecedentemente formatosi. Si riscontra così un fenomeno analogo a quello trovato dal Magnanini (1) nello studio della reazione tra acido iodidrico ed acqua ossigenata, colla differenza che ivi i valori di k vanno sempre diminuendo, mentre nelle mie esperienze la variazione di k avviene solo quando la reazione è quasi al termine.

Di questo fatto, che si verifica in tutte le esperienze che esporrò, bisognerà tenere conto quando si cercheranno le variazioni della costante di velocità in funzione di varie influenze perturbatrici della reazione.

5. Dopo avere stabilito che la reazione fra nitriti e sali d'idrossilammina obbedisce alle leggi di un procedimento di secondo ordine, e dopo avere fissata la concentrazione opportuna per lo studio di tale procedimento, si può cercare l'influenza esercitata sull'andamento del fenomeno dalle condizioni della reazione. Queste si possono cambiare fisicamente e chimicamente; comincio dal considerare i cambiamenti fisici.

Siccome la velocità di reazione dipende fisicamente dalla velocità molecolare delle sostanze reagenti, così le influenze fisiche si ridurranno a quelle che possono alterare questa velocità molecolare, cioè a variazioni di temperatura ed a variazioni dell' attrito interno del mezzo in cui la reazione si compie, cioè del solvente.

Le variazioni di temperatura influiscono moltissimo sul valore di k come lo mostrano le esperienze III, IV e VI. Non ho creduto conveniente vedere come si comportasse k al variare della temperatura, perchè l'influenza della temperatura su k non è semplice

(1) Gazz. chim. ital. XXI, 1891.

ma duplice, agendo la temperatura nel senso di far variare la velocità molecolare dei corpi reagenti, ed in pari tempo far variare l'attrito interno del solvente.

L' attrito interno del solvente può mutare o perchè si cambia solvente o perchè vi si disciolgono sostanze straniere. Ho cercato sostituendo l'alcool all'acqua di vedere come variava l' andamento della reazione, non avendo però ottenuti risultati certi tralascio di riportare le esperienze eseguite in proposito. Trascrivo quì invece i risultati ottenuti impiegando come solvente delle soluzioni di cloruro di sodio aventi diverso grado di concentrazioni. Per evitare disparità di condizioni esse furono fatte tutte nello stesso ambiente, nello stesso tempo ed impiegando porzioni delle stesse soluzioni.

La temperatura è di 25⁰

Esperienza VII Il solvente è acqua pura		
T	C	k
0	0,03051	
52	0,02206	0,241
104	0,01797	0,220
182	0,01344	0,229
260	0,01127	0,215
447	0,00858	0,187 *
617	0,00703	0,177 *
1611	0,00401	0,134 *
k = 0,226		

Esperienza VIII Soluzione di NaCl al 1,5 %		
T	C	k
0	0,02794	
52	0,01888	0,330
105	0,01460	0,311
181	0,01069	0,319
258	0,00837	0,324
446	0,00583	0,304
616	0,00475	0,284 *
1601	0,00244	0,230
k = 0,318		

Esperienza IX

Soluzione di NaCl al 3,0 %

T	C	k
0	0,02749	
53	0,01997	0,259
106	0,01586	0,252
181	0,01219	0,252
258	0,01042	0,231
445	0,00754	0,216
615	0,00671	0,188 •
1592	0,00408	0,126 •

k = 0,242

Esperienza X

Soluzione di NaCl al 4,5 %

T	C	k
0	0,03021	
106	0,01844	0,199
182	0,01545	0,174
259	0,01299	0,169
446	0,01004	0,149
615	0,00871	0,183 •
1583	0,00600	0,084 •

k = 0,178

Esperienza XI

Soluzione di NaCl al 7,5 %

T	C	k
0	0,03306	
55	0,02687	0,127
182	0,02036	0,104
260	0,01767	0,101
446	0,01389	0,094
612	0,01210	0,084 •
1573	0,00862	0,054 •

k = 0,104

Esperienza XII

Soluzione di NaCl al 12,0 %

T	C	k
0	0,03519	
181	0,02386	0,074
258	0,02175	0,068
445	0,01812	0,060
614	0,01611	0,055
1562	0,01134	0,088 •
2038	0,00949	0,088 •

k = 0,065

Esperienza XIII

Soluzione di NaCl al 16,5 %

T	C	k
0	0,03643	
59	0,03394	0,034
445	0,02175	0,041
613	0,01920	0,040
1550	0,01388	0,029 *
2037	0,01223	0,027 *
k = 0,039		

Esperienza XIV

Soluzione di NaCl al 21,0 %

T	C	k
0	0,03558	
60	0,03348	0,029
181	0,02894	0,036
444	0,02339	0,033
613	0,02126	0,031
1541	0,01510	0,025 *
2036	0,01379	0,022 *
k = 0,032		

Esperienza XV

Soluzione di NaCl al 24,3 %

T	C	k
0	0,03655	
59	0,03478	0,023
180	0,03067	0,029
442	0,02493	0,029
611	0,02268	0,027
2034	0,01504	0,019
k = 0,026		

Dall' esame dei risultati delle singole esperienze si vede che sempre si verificano le leggi che regolano un procedimento di secondo ordine, ma che, come fu già sopra avvertito, fanno eccezione

i valori ottenuti per le soluzioni più diluite. Le variazioni di k che si hanno per le soluzioni concentrate di cloruro di sodio parrebbero accennare ad un continuo decremento, esso è però così piccolo che per queste soluzioni si può ritenere più giusta che per le altre la costanza di k.

Confrontando poi i valori di k ottenuti per le singole esperienze [1], si vede come k cresca sulle prime, per la presenza di cloruro sodico nella soluzione, raggiunga un massimo e poi decresca molto lentamente. Un simile massimo, dovuto al sopravvento di un'azione chimica, fu trovato già da Kajander [2] per l' azione di alcuni acidi sul magnesio e sul carbonato di calcio.

Il Kajander, partendo dal concetto che la velocità d'attacco del magnesio e del carbonato calcico fossero inversamente proporzionali all'attrito interno del solvente, studiò oltre a vari mezzi solventi (alcool metilico, etilico, isobutilico) anche le soluzioni di vari sali e trovò che il prodotto $k\eta$ della velocità d'attacco per la costante d' attrito interno era costante pei vari alcooli, mentre per le soluzioni dei sali lo diventava solo per soluzioni di concentrazione piuttosto forte. — Nell' intento di provare se anche nelle soluzioni da me studiate la costante di velocità fosse inversamente proporzionale all'attrito interno del mezzo solvente, metto in confronto nel sottostante prospetto le k *medie*, ottenute per le soluzioni di cloruro sodico di varia concentrazione colle costanti η dell'attrito interno delle stesse soluzioni. Le η furono ottenute dai numeri di Sprung [3], calcolandole, mediante formole di interpolazione, per le mie soluzioni e per la temperatura delle mie esperienze (25°).

(1) Per ottenere il valore medio di k si sono esclusi i numeri segnati con asterisco; l' esclusione di questi numeri è giustificata dal fatto che per la loro diversità dagli altri essi si possono considerare come ottenuti quando la reazione più non obbediva alle leggi del procedimento di secondo ordine.

(2) " Sulla velocità delle reazioni chimiche. " Giornale della società fisico chimica di Pietroburgo. 1881.

(3) Pogg. Ann. CLIX, pag. 1. Le η corrispondono alle z dello Sprung e le ottenni moltiplicando i valori t^1 per la costante B.

Titolo in NaCl	k	η	$k\eta$	$k\eta^2$
0	0, 226	0, 0955	0, 0216	0, 00206
1, 5	0, 318	0, 0981	0, 0312	0, 00306
3, 0	0, 242	0, 1005	0, 0242	0, 00242
4, 5	0, 173	0, 1032	0, 0225	0, 00184
7, 5	0, 104	0. 1083	0, 0113	0, 00122
12, 0	0, 065	0, 1184	0, 0077	0. 00091
16, 5	0, 039	0. 1329	0, 0052	0, 00069
21, 0	0, 032	0, 1512	0, 0048	0, 00073
24, 3	0, 026	0, 1651	0. 0043	0, 00071

Esaminando i valori del prodotto $k\eta$, che sono riuniti nella quarta colonna del soprastante prospetto, risulta che essi sulle prime crescono ed in seguito decrescono continuamente senza accennare ad essere costanti per nessuna soluzione; parrebbe quindi che in questo procedimento l'attrito interno non fosse in relazione colla costante di velocità. Però che vi sia una relazione appare dai valori del prodotto $k\eta^2$ che sono registrati nella quinta colonna del soprastante quadro. I valori di questo prodotto seguono per le soluzioni di minore concentrazione l' andamento di quelli del prodotto $k\eta$, ma per le ultime tre soluzioni sono così poco diversi tra di loro che giustamente si possono ritenere costanti. Ne verrebbe così che *la costante di velocità è, in questo procedimento di secondo ordine, inversamente proporzionale al quadrato della costante d'attrito interno del mezzo entro il quale si compie la reazione.*

La diversità fra questa legge da me trovata e la legge della semplice proporzione inversa di Kajander sopra enunciata mi pare si può spiegare facilmente. Infatti Kajander deduce la sua legge da esperienze fatte con acido cloridrico e solforico su magnesio e con acido nitrico su carbonato di calcio, e queste reazioni si riducono evidentemente a procedimenti di primo ordine essendo

magnesio e carbonato calcico corpi solidi. La reazione da me studiata costituisce invece un vero procedimento di secondo ordine, quindi l'influenza dell'attrito interno del mezzo solvente deve esercitarsi su entrambe le molecole che reagiscono invece che su una sola come avviene nel caso delle reazioni di Kajander. È pertanto naturale che la costante di velocità debba essere inversamente proporzionale al quadrato della costante d'attrito interno del mezzo solvente.

Per meglio accertare questa relazione che lega fra di loro le due costanti k e η eseguii una seconda serie di esperienze con soluzioni di solfato sodico. A fine di evitare azioni di spostamento d'acido che avrebbero potuto turbare l'andamento della reazione, e che certamente si sarebbero prodotte qualora avessi impiegata l'idrossilammina allo stato di cloridrato, impiegai solfato d'idrossilammina, esperimentando del resto colle stesse cautele già accennate per la serie precedente di esperienze. La temperatura è di 25°; i titoli del solfato sodico si riferiscono al sale anidro.

Esperienza XVI Il solvente è acqua pura		
T	C	k
0	0,02886	
128	0,00804	0,701
188	0,00574	0,743
249	0,00445	0,763
471	0,00170	1,174 *
k = 0,736		

Esperienza XVII Soluzione di Na_2SO_4 al 0,217 %		
T	C	k
0	0,02786	
30	0,01796	0,659
60	0,01271	0,713
90	0,00961	0,758
120	0,00693	0,904 *
150	0,00537	1,002 *
k = 0,710		

Esperienza XVIII

Soluzione di Na_2SO_4 al 0,882 %

T	C	k
0	0,02987	
43	0,01981	0,395
85	0,01666	0,312
128	0,01213	0,390
189	0,00927	0,394
249	0,00784	0,378
472	0,00475	0,377

k = 0,374

Esperienza XIX

Soluzione di Na_2SO_4 al 1,764 %

T	C	k
0	0,02941	
43	0,02194	0,269
84	0,01795	0,258
128	0,01424	0,283
194	0,01047	0,317
249	0,00920	0,300
473	0,00588	0,289

k = 0,287

Esperienza XX

Soluzione di Na_2SO_4 al 2,646 %

T	C	k
0	0,02917	
43	0,02286	0,220
84	0,01845	0,237
195	0,01264	0,230
473	0,00704	0,228

k = 0,229

Esperienza XXI

Soluzione di Na_2SO_4 al 3,528 %

T	C	k
0	0,02900	
44	0,02269	0,218
84	0,01953	0,199
196	0,01374	0,195
474	0,00811	0,187

k = 0,200

Esperienza XXII

Soluzione di Na_2SO_4 al 6,174 %

T	C	k
0	0,03140	
41	0,02524	0,189
193	0,01631	0,153
472	0,00981	0,148
	k = 0,163	

Esperienza XXIII

Soluzione di Na_2SO_4 al 8,820 %

T	C	k
0	0,03132	
43	0,02645	0,137
193	0,01776	0,126
473	0,01251	0,101
	k = 0,121	

Esperienza XXIV

Soluzione di Na_2SO_4 al 11,466 %

T	C	k
0	0,03129	
42	0,02757	0,103
471	0,01364	0,088
	k = 0,095	

Esperienza XXV

Soluzione di Na_2SO_4 al 14,288 %

T	C	k
0	0,03159	
43	0,02857	0,078
193	0,02139	0,078
470	0,01399	0,085
	k = 0,080	

In alcune di questo esperienze non si tenne conto che dei primi valori di C perchè gli ultimi, come già osservai, più non danno per k valori costanti. — I valori di k in questa serie di esperienze più non presentano un massimo; guardando però la successione dei valori di k nelle esperienze XVI, XVII e XVIII è facile convincersi che tale massimo vi deve essere per soluzioni di solfato sodico aventi una concentrazione inferiore al 0,217 per cento. A misura che cresce la concentrazione del solfato k decresce. Ho

riuniti nel seguente prospetto i valori di k, η, $k\eta$, $k\eta^2$ per le singole soluzioni.

Titolo in Na_2SO_4	k	η	$k\eta$	$k\eta^2$
0	0,736	0,0955	0,0683	0,00652
0,217	0,710	0,0961	0,0682	0,00656
0.882	0,374	0,0978	0,0366	0,00358
1,764	0,287	0,1004	0,0288	0,00288
2,646	0,229	0,1031	0,0236	0,00243
3,528	0,200	0,1056	0,0211	0,00223
6,174	0,163	0,1141	0,0186	0,00213
8,820	0,121	0,1249	0,0152	0,00189
11,466	0,095	0,1360	0,0129	0,00176
14,288	0,080	0,1487	0,0119	0,00177

Nella serie di valori del prodotto $k\eta$ non si riscontra nessuna costanza; la costanza invece si ha per le ultime tre soluzioni nella serie dei valori di $k\eta^2$. Resterebbe così confermata la legge che in un procedimento di secondo ordine la costante di velocità è inversamente proporziale al quadrato della costante d'attrito interno del mezzo solvente. Nella serie dei valori $k\eta^2$ si ha poi un massimo come lo si era ottenuto colle soluzioni di cloruro sodico. Unendo la legge ora enunciata con quella trovata da Kajander per la velocità d'attacco del magnesio e del carbonato di calcio, mi pare sia lecito dedurre la seguente legge molto più generale: *In un procedimento chimico d'ordine n la costante di velocità (ottenuta con soluzioni contenenti quantità equimolecolari di sostanze reagenti) è inversamente proporzionale alla potenza ennesima della costante d'attrito interno del mezzo in cui si compie la reazione.*

Naturalmente una tale legge si deve verificare solo quando sia eliminata ogni influenza perturbatrice del fenomeno; essa poi ha bisogno di ulteriori conferme e spero di poterne dare io stesso collo studio di un procedimento di terzo ordine.

6. È ora interessante vedere come varia la velocità di reazione quando si fa variare la concentrazione rispetto ad una delle sostanze reagenti mantenendo l'altra costante. Per semplicità suppongo che la concentrazione variabile non possa variare in modo qualunque, ma solo secondo multipli della quantità che molecolarmente agisce, così che, sempre tenendo per unità di concentrazione i pesi equimolecolari, si abbia, tornando a chiamare C_I e C_{II} le concentrazioni delle due sostanze, e C l'unità di concentrazione:

$$C_I = C \quad , \quad C_{II} = nC$$

indicando *n* un numero qualunque. Allora le due equazioni (α) si riducono evidentemente all'unica

$$-\frac{dC}{dT} = knC^2$$

ove al solito ai differenziali parziali si sono sostituiti i totali sempre perchè si può ritenere che la reazione si compie a volume costante. Questa equazione mostra che $-\frac{dC}{dT}$ è eguale al quadrato della concentrazione moltiplicato per una costante kn; cioè la costante che entra nell'equazione differenziale rappresentante il procedimento, quando le sostanze reagenti non sono impiegate in quantità equimolecolari, è eguale alla costante che si ha per le quantità equimolecolari moltiplicata pel numero delle molecole della sostanza eccedente [1].

Siffatta legge si può dimostrare coli' esperienza. Infatti nelle prove che riporto quì avanti si sono impiegate due molecole di $NaNO_2$ per una di $NH_2OH . HCl$ nell'esperienza XXVI, molecole una e mezzo di $NaNO_2$ per una di $NH_2OH . HCl$ nella XXVII; l'esperienza XXVIII fu fatta con quantità equimolecolari impiegando porzioni delle stesse soluzioni che servirono per le prime due, e ciò allo scopo di stabilire confronti. Non ho eseguito esperienze in cui eccedesse l'idrossilammina perchè allora non si può avere esattezza nelle determinazioni di C, dovendosi, in causa del metodo analitico seguito, desumere piccole variazioni nel tenore d'idrossilammina dalla misura di quantità forti.

[1] Per numero di molecole della sostanza eccedente non si deve intendere il numero assoluto delle molecole di essa, ma invece questo numero assoluto diviso pel numero delle molecole (della sostanza eccedente) che occorrono per produrre la reazione equimolecolare colla seconda sostanza.

Esperienza XXVI 2 mol. di $NaNO_2$, 1 mol. di NH_3OHCl		
T	C	k
0	0,03476	
21	0,02441	0,581
41	0,01878	0,597
60	0,01482	0,645
83	0,01274	0,599
123	0,00798	0,784 *
182	0,00443	1,082 *
k = 0,605		

Esperienza XXVII 1,5 mol. di $NaNO_2$, 1 mol. di NH_3OHCl		
T	C	k
0	0,03101	
21	0,02411	0,440
40	0,02013	0,436
59	0,01651	0,480
81	0,01430	0,465
122	0,01083	0,493
180	0,00719	0,593 *
252	0,00466	0,724 *
k = 0,463		

Esperienza XXVIII 1 mol. di $NaNO_2$, 1 mol. di NH_3OHCl		
T	C	k
0	0,03129	
21	0,02643	0,279
60	0,02037	0,285
121	0,01623	0,245
179	0,01322	0,244
250	0,01083	0,242
472	0,00727	0,224 *
624	0,00637	0,200 *
k = 0,259		

Confrontando i numeri ottenuti in queste tre esperienze si vede che i valori di k nella XXVI e XXVII non sono 2 ed 1,5 volte rispettivamente il valore di k nella XXVIII, come sarebbe richiesta dalla teoria sopra enunciata. Tenendo invece conto solo dei valori di k per le prime due esperienze

per la XXVII si ha k = 3 volte 0,0155
" " XXVI " " k = 4 volte 0,0155

cioè la legge enunciata si verificherebbe esattamente fra queste due esperienze.

La divergenza presentata dall'esperienza XXVIII è dovuta alla influenza esercitata sulla velocità di reazione dalla presenza di sostanze non reagenti che tendono ad accelerare la reazione. Nelle esperienze XXVI e XXVII vi è eccesso di uno dei sali attivi, mentre nella XXVIII questi corpi sono messi a reagire nelle giuste proporzioni.

Devo da ultimo notare che questa legge che lega k con n cessa di verificarsi quando n cresce. Infatti al crescere di n si deve arrivare ad un punto in cui i cambiamenti di concentrazione della sostanza che si impiega in eccesso siano trascurabili rispetto a quelli dell' altra, ed allora il procedimento quantunque rimanga sempre di secondo ordine, deve seguire le leggi di un procedimento di primo ordine.

7. Restano ora da studiare le influenze che al principio del paragrafo quinto chiamai di ordine chimico. Queste le ridussi a cercare come k varii quando cambia l' acido che è combinato colla idrossilammina, oppure la base che costituisce il nitrito.

L'influenza dell'acido fu studiata a due temperature diverse; le esperienze XXIX e XXX furono fatte a 20^0, le XXXI e XXXII a 28^0.

Esperienza XXIX Si impiega $(NH_2OH)_2H_2SO_4$		
T	C	k
0	0,03459	
60	0,02022	0,342
120	0,01420	0,346
180	0,00951	0,425
270	0,00710	0,415
458	0,00547	0,336
615	0,00421	0,339

Esperienza XXX Si impiega $NH_2OH . HNO_3$		
T	C	k
0	0,03789	
60	0,01575	0,618
120	0,00971	0,638
203	0,00743	0,533

Esperienza XXXI Si impiega $(NH_2OH)_2H_2SO_4$		
T	C	k
0	0,02896	
30	0,01776	0,726
60	0,01153	0,870
90	0,00816	0,978
120	0,00533	1,274
150	0,00388	1,493

Esperienza XXXII Si impiega $NH_2OH . HNO_3$		
T	C	k
0	0,02511	
30	0,01534	0,846
60	0,00922	1,133
90	0,00648	1,273
120	0,00393	1,786
150	0,00271	2,200

Le esperienze XXIX e XXX vanno confrontate colla IV, invece le XXXI e XXXII colla VI, per potere avere il confronto tra acido solforico, nitrico e cloridrico.

I risultati delle due serie di esperienze mostrano che k è minimo per l'acido cloridrico, cresce per l'acido solforico ed è ancora maggiore per l' acido nitrico. A vero dire la temperatura forse troppo elevata alla quale furono fatte le esperienze XXXI e XXXII fece sì che in esse la reazione non seguisse più esattamente le

leggi del procedimento di secondo ordine, il modo però di succedersi dei valori di k giustifica la fatta deduzione.

Le esperienze per trovare l'influenza della base furono fatte alla temperatura di 25°. L'idrossilammina fu impiegata come cloridrato; i nitriti furono preparati nel modo descritto al paragrafo terzo pel nitrito sodico. Nelle esperienze XXXIII, XXXIV, XXXV e XXXVI riporto i risultati ottenuti rispettivamente pel litio, potassio, stronzio e bario, essi vanno confrontati (per avere i dati del sodio) con quelli dell'esperienza XXVIII eseguita in condizioni eguali.

Esperienza XXXIII Si impiega $LiNO_2$		
T	C	k
0	0,03373	
66	0,01809	0,388
98	0,01423	0,414
153	0,01163	0.370
219	0,00890	0,377
278	0,00839	0,322
477	0,00701	0,237

Esperienza XXXIV Si impiega KNO_2		
T	C	k
0	0,03304	
68	0,02119	0,249
98	0,01907	0,226
154	0,01508	0,234
220	0,01256	0,224
279	0,01060	0,230
476	0,00698	0,237

Esperienza XXXV Si impiega $Sr(NO_2)_2$		
T	C	k
0	0,02903	
34	0,02240	0,300
99	0,01610	0,280
157	0,01299	0,271
213	0,01071	0,248
276	0,01002	0,237
468	0,00665	0,247

Esperienza XXXVI Si impiega $Ba(NO_2)_2$		
T	C	k
0	0,02912	
33	0,02358	0,245
99	0,01746	0,232
156	0,01414	0,233
211	0,01203	0,231
275	0,01091	0,208
468	0,00749	0,212

Si vede che pel litio, sodio e potassio k diminuisce al crescere del peso atomico, lo stesso avviene nel passare dallo stronzio al bario. Altre esperienze potrebbero provare se questa coincidenza è causale oppure segue la legge periodica degli elementi.

Torino. Laboratorio chimico della R. Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri.

Sull' azione degli acidi nitrico e nitroso sopra alcune sostanze organiche;

memoria di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 9 luglio 1892*).

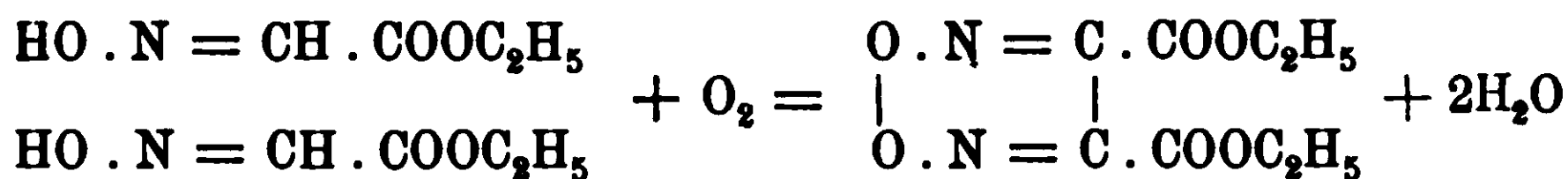
In un lavoro pubblicato l'anno scorso sopra l'eulite $C_6H_6N_4O_7$ ([1]), uno dei prodotti dell'azione dell' acido nitrico sopra l'acido citraconico, ho descritto alcune esperienze le quali mi hanno condotto ad ammettere, che questa sostanza contenga il gruppo $C_2N_2O_2$, caratteristico dei perossidi delle diossime, e che questo gruppo appunto sia quello che collega i due residui dell'acido citraconico. Fino allora non erano noti altri esempi, nella serie alifatica, di sostanze prodotte dall'azione dell'acido nitrico e tali da contenere due residui della molecola del composto primitivo riuniti dal gruppo $C_2N_2O_2$; e solo in questi ultimi tempi Cramer ([2]), sottoponendo ad uno studio più approfondito il cosidetto etere ossimidoacetico di Pröpper ([3]), ottenuto per azione dell'acido nitrico sopra l'etere acetoacetico, ha trovato che a questa sostanza spetta non già la costituzione :

$$CH(NOH) . COOC_2H_5 ,$$

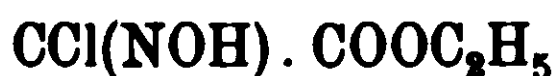
ma bensì una formola doppia con una molecola d'idrogeno in meno. Cramer giustamente ammette, che nella reazione fra l'acido nitrico e l' etere acetoacetico dapprima si formi in realtà l' etere ossimi-

([1]) Questa Gazz. **21**, II, 32.
([2]) Berliner Berichte XXV, 713.
([3]) Liebig's Annalen **222**, 46.

doacetico, ma che poi due molecole di questa sostanza, per l'azione ossidante dell'acido nitrico, vengano fra loro riunite per dare origine all'etere di Pröpper, il quale altro non sarebbe che il perossido di una diossima dell'etere diossitartrico:

$$\begin{array}{l} HO.N = CH.COOC_2H_5 \\ HO.N = CH.COOC_2H_5 \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} O.N = C.COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad | \\ O.N = C.COOC_2H_5 \end{array} + 2H_2O$$

Che la reazione avvenga in questo senso, Cramer ha potuto dimostrarla, giacchè ha ottenuto lo stesso prodotto facendo reagire l'acido nitrico sopra il vero etere ossimidoacetico.

Questo fatto, come si vede, porta una nuova conferma alla mia ipotesi. — Facendo reagire l'acido nitrico sopra l'acido bromocitraconico, non ho potuto ottenere un prodotto analogo all' eulite, come, fino ad un certo punto, si poteva supporre. Ciò d' altronde non deve fare meraviglia, giacchè l' acido bromocitraconico è stabilissimo all'azione dell'acido nitrico, tanto che si può ottenere in quantità quasi teorica per azione dell' acido nitrico concentrato ($d = 1,52$) sopra il β-tribromotiofene. Dall' altro canto anche dall'etere monocloroacetoacetico si ottiene similmente soltanto l'etere cloroossimidoacetico [1]:

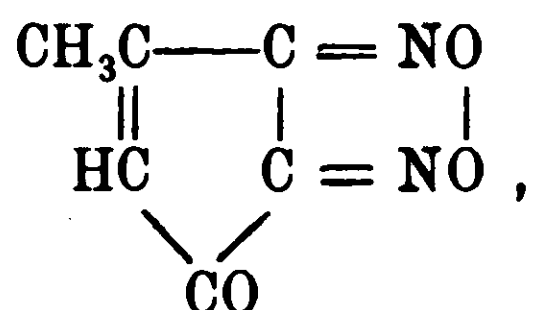
$$CCl(NOH).COOC_2H_5$$

e non un perossido.

Questi esempi mostrano assai bene come per azione dell' acido nitrico sopra alcune sostanze organiche, possano formarsi composti contenenti il gruppo *isonitroso*; quando poi due gruppi *isonitrosi* appartengono a due carboni vicini, si formano di preferenza i perossidi corrispondenti.

Partendo dal concetto che l' eulite derivi da una catena fondamentale di quattro atomi di carbonio, cui sono attaccati due gruppi metilici, ho studiato l'azione dell'acido nitrico sopra alcune sostanze organiche che mi sembravano adatte allo scopo. Già l'anno scorso [2] ho accennato, che per azione dell' acido nitrico concentrato sopra

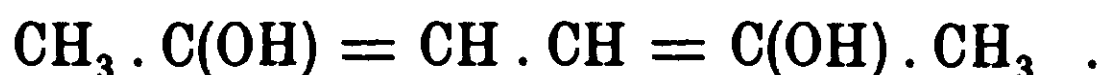
[1] Liebig's Annalen 222, 50.
[2] Questa Gazz. 21, II, 36.

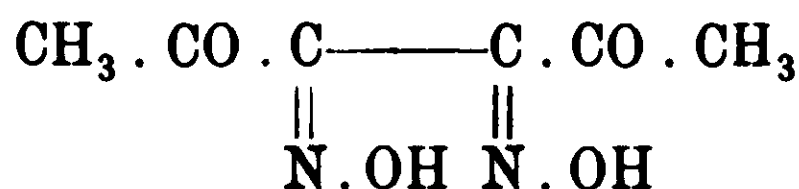
l'acetonilacetone si forma una sostanza cui con grande probabilità spetta la costituzione :

$$\begin{array}{ccccc} CH_3C & — & C & = & NO \\ \| & & | & & | \\ HC & & C & = & NO \\ & \diagdown & \diagup & & \\ & CO & & & \end{array} ,$$

che si può considerare come derivato dal diisonitrosoacetonilacetone, preparato recentemente da Thal ([1]) per azione dell' acido nitroso sopra l' etere diacetilsuccinico. Il comportamento chimico della sostanza da me ottenuta è molto somigliante a quello dell'eulite. Come si vede, rispetto all' acido nitrico, l' acetonilacetone reagisce nella forma chetonica

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3$$

e non nella ossidrilica

$$CH_3 . C(OH) = CH . CH = C(OH) . CH_3 \quad .$$

Dapprima si formerà la diossima

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . C ——— C . CO . CH_3 \\ \qquad\qquad\ \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad N.OH \ N.OH \end{array}$$

che perdendo poi una molecola d' acqua ed una d' idrogeno può passare nel suddetto composto.

Anche in questo caso due residui ossimici vengono trasformati nel gruppo caratteristico dei perossidi.

Era da aspettarsi che un prodotto analogo si dovesse ottenere anche per azione dell'acido nitrico sopra il fenacilacetone

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3 .$$

L' esperienza però ha dimostrato che la reazione va in senso diverso.

Il fenacilacetone venne preparato seguendo le indicazioni di

([1]) Berliner Berichte XXV, 1724.

Paal, partendo dall'etere fenacilacetoacetico (¹). Vennero mescolati gr. 1 di fenacilacetone con 5 gr. di acido nitrico (d = 1,45); riscaldando lievemente ba luogo una reazione molto violenta, terminata la quale, per raffreddamento si separa un olio denso, che però non cristallizza. Raddoppiando la quantità di acido nitrico e prolungando il riscaldamento per circa un paio d'ore, si ottiene un prodotto che ricristallizzato dall'acetone si presenta in squamette bianche che fondono verso 210°. È insolubile nei carbonati alcalini e negli alcali.

I numeri trovati all'analisi mostrano che si tratta di una sostanza molto complicata e che alla sua formazione concorrono due molecole di fenacilacetone.

I. gr. 0,1775 di sostanza diedero gr. 0,3336 di CO_2 e gr. 0,0578 di H_2O.

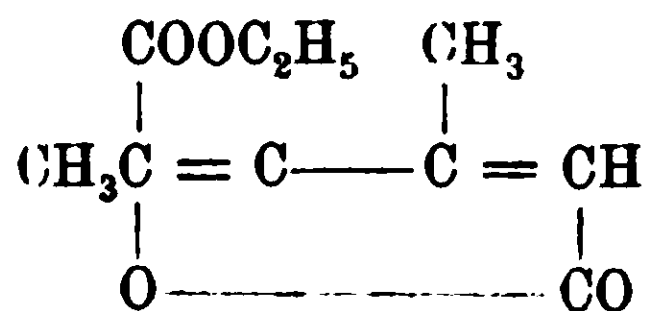
II. gr. 0,0916 di sostanza diedero cc. 9 di azoto a 14° e 749,8 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{22}H_{18}N_4O_{11}$
	I.	II.	
C	51,25	—	51,36
H	3,61	—	3,52
N	—	10,68	10,89

Questo fatto mostra come i diversi radicali abbiano grande influenza sulla natura dei prodotti che si formano in queste reazioni.

Allo scopo di meglio rilevare l'influenza dei radicali e della posizione dei doppi legami ho fatto reagire l'acido nitrico concentrato sopra l'etere etilico dell'acido isodeidroacetico

```
      COOC2H5  CH3
         |      |
  CH3C = C ---- C = CH
     |               |
     O ------------- CO
```

che ho preparato seguendo il processo di Hantzsch (²), modificato

(¹) Berliner Berichte XVI, 2865.

(²) Liebig's Annalen 222, 4.

da Anschütz, Bendix e Kerp (1). Questa sostanza possiede due doppi legami e non era impossibile che per azione dell'acido nitrico potesse perdere il carbossile od il carbossietile, come è stato osservato in altri casi consimili. Io ho adoperato l'etere direttamente ottenuto senza sottoporlo ad ulteriore purificazione.

Riscaldando l'etere isodeidroacetico con circa otto volte il suo peso di acido nitrico concentrato (d = 1,52), ha luogo una viva reazione; diluendo con acqua si separa una sostanza gialla che dal benzolo si separa in magnifici cristalli giallo-chiari. Fonde verso 98°. È insolubile nei carbonati alcalini e negli alcali si discioglie lentamente colorando il liquido in giallo.

All'analisi si ebbero numeri che si accostano a quelli richiesti dalla formola :

$$C_9H_9NO_5 \ .$$

I. gr. 0,2612 di sostanza diedero gr. 0,4916 di CO_2 e gr. 0,1068 di H_2O.

II. gr. 0,2040 di sostanza diedero cc. 10,6 di azoto a 13°,8 e 758 mm.

In 100 parti :

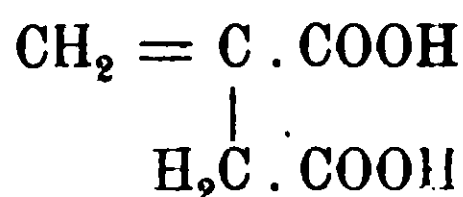
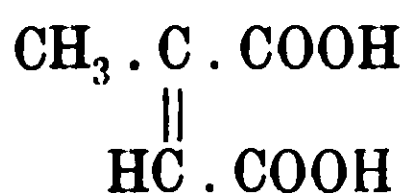
	trovato		calcolato
C	51,33	—	51,18
H	4,54	—	4,26
N	—	6,21	6,63

Il prodotto è probabilmente un nitroderivato che non ho creduto opportuno di studiare ulteriormente. Si vede un'altra volta come la natura dei prodotti che si formano per azione dell'acido nitrico sopra le sostanze organiche, oltre che dalla loro costituzione dipenda anche dalla natura dei radicali e dalla posizione che questi hanno nella molecola.

Non si può quindi prevedere come avvenga la reazione, senza dubbio complicata, dell'acido nitrico sopra l'acido citraconico. In questa reazione violenta non è improbabile che si formino anche i due altri acidi isomeri, mesaconico ed itaconico. Sorge perciò

(1) Liebig's Annalen **259**, 148.

naturale la domanda, da quale dei tre acidi possa venir generata l' eulite. Che nella reazione si formi acido mesaconico, non v' ha dubbio, perchè esso si trova in quantità notevole nelle acque madri da cui si separa l'eulite ([1]). Ma questa sostanza potrebbe anche derivare dall' acido itaconico. Considerando le formole degli acidi citraconico (e mesaconico) ed itaconico

$$\begin{array}{c} CH_3 . C . COOH \\ \| \\ HC . COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2 = C . COOH \\ | \\ H_2C . COOH \end{array}$$

si scorge subito che le posizioni dei doppi legami, nelle molecole di queste sostanze, sono molto diverse rispetto agli altri gruppi, ed è perciò giusto l'ammettere che le differenze che questi acidi presentano nell'addizione di altri elementi, potranno rendersi manifeste nel caso dell' acido nitroso. Siccome questi acidi non si prestano a tale ricerca diretta ([2]), è mia intenzione di prendere invece in esame il comportamento dei loro eteri, come anche quello degli acidi ed eteri crotonici.

Regole generali, che governano l'addizione di elementi o di radicali ai composti non saturi, ne furono stabilite parecchie. Così, p. es., Markownikow ha trovato che nell'addizione degli acidi alogenati, l'alogeno si porta all' atomo di carbonio meno idrogenato. Lo stesso vale per l'addizione dell'acido solforico. Altre regolarità vennero osservate riguardo all' addizione dell' acido ipocloroso ([3]). È puro noto che nei casi d'isomeria dei composti non saturi, non tutti gli isomeri addizionano l' idrogeno con eguale facilità. Così p. es. degli acidi non saturi della serie grassa, addizionano più facilmente idrogeno quelli che contengono il doppio legame vicino ad uno o due carbossili. Fatti analoghi sono stati osservati da Baeyer ([4]) a proposito della riduzione degli acidi ftalici. Accennerò ancora ad un' altra legge che è stata stabilita da Michael ([5]) ri-

([1]) Spesse volte l' acido nitrico serve a trasformare gli omologhi dell' acido citraconico nei loro isomeri (Fittig e Frankel, Annalen **255**, 42).

([2]) Kolbe asserisce che un miscuglio di ipoazotide e di acido citraconico, già al di sotto di 100 gradi, dà luogo ad una esplosione formidabile (Jahresberichte für Chemie, 1871, 594).

([3]) Liebig's Annalen **257**, 116.

([4]) ibid. **251**, 257; **269**, 145.

([5]) Journ. f. pr. Chemie **37**, 522.

guardo all'addizione dei composti sodici degli eteri acetoacetico e malonico. Questo autore ha trovato che l'atomo di sodio si unisce di preferenza all'atomo di carbonio che a sua volta è unito ad un carbossile.

Era perciò da aspettarsi che anche per l' addizione dell' acido nitroso dovesse esistere qualche regola ben definita.

Fra i composti ossigenati dell' azoto è stata studiata segnatamente l'ipoazotide nelle sue combinazioni con le sostanze non sature della serie grassa e della serie aromatica; così p. es. si ottennero prodotti d'addizione con l'amilene [1], coll'acido cinnamico [2], con lo stilbene [3], con alcune ftalidi [4], terpeni [5] etc.

In modo simile si comporta il cloruro di nitrosile, e la costituzione dei composti che in tal modo si ottengono, venne determinata specialmente per opera di Wallach [6].

L' addizione invece dell' acido nitroso ai composti non saturi è stata osservata molto meno di frequente. La prima osservazione in proposito è stata fatta da Cahours, il quale facendo passare una corrente di N_2O_3 nel fellandrene, notò la formazione di una sostanza cristallina, che più tardi venne riconosciuta come il nitrito di fellandrene [7] $C_{10}H_{16} . N_2O_3$. Nelle stesse condizioni anche il terpinene addiziona l' acido nitroso, anzi Wallach ha fondato su questa reazione un metodo per distinguere il terpinene inattivo da altri terpeni pure inattivi. Nessun altro terpene, per quanto si sa finora, è in grado di dare prodotti di addizione definiti con l' acido nitroso. Però i due prodotti ottenuti rispettivamente dal fellandrene e dal terpinene mostrano grande differenza nel loro comportamento, che indubbiamente è dovuta alla diversa disposizione che l'anidride nitrosa ha assunto nelle loro molecole.

Brühl ritiene che tutte le sostanze che contengono un doppio legame sieno in grado di addizionare l'acido nitroso [8]; ma Wal-

(1) Liebig's Annalen **241**, 288; **248**, 161; **262**, 324.
(2) Ber. Berichte XVIII, 2438.
(3) ibid. XVIII, 2438.
(4) ibid. XVIII, 2437; XXIV, 3964.
(5) Liebig's Annalen **241**, 290; **245**, 243.
(6) Liebig's Annalen **245**, 245; **252**, 109; **253**, 241.
(7) ibid. **238**, 106; **239**, 40.
(8) Berl. Berichte XXI, 174.

lach, giustamente, si limita a notare che la proprietà che hanno alcuni terpeni di combinarsi agli ossidi dell'azoto, è dovuta ad una catena laterale alifatica, contenente un doppio legame.

Mancava quindi una ricerca sistematica, diretta a chiarire il comportamento dei composti non saturi rispetto all'acido nitroso; soltanto dopo un tale studio questa reazione potrà venire applicata con vantaggio, e dai prodotti ottenuti dai terpeni o da altre sostanze di costituzione incerta si potranno trarre conclusioni sopra la loro natura.

Molti composti non saturi, come ho accennato, addizionano facilmente ipoazotide, altri invece l'acido nitroso; e sarebbe interessante di vedersi se anche taluni dei primi danno i nitrositi rispettivi, e viceversa se anche i secondi sono in grado di dare i nitrosati. E se questo sempre non è il caso bisogna stabilire quali sono le differenze di costituzione e quale la natura dei radicali presenti nella molecola che determinano questa diversità di comportamento. Queste sono in genere le considerazioni che mi hanno condotto ad eseguire le presenti ricerche.

Già le prime esperienze mi hanno insegnato che la facoltà di talune sostanze di dare prodotti di addizione con l'acido nitroso, più che dalle condizioni dell'esperienza, dipende dalla loro natura. L'operare in una condizione piuttosto che in un'altra potrà influire sul rendimento o tutt'al più condurre a differenti sostanze che sono però strettamente legate fra loro. Ma quando una sostanza, operando in un certo modo, non reagisce con l'acido nitroso, è ben difficile che lo faccia anche quando si mutino le condizioni dell'esperienza.

Fra i prodotti che si combinano all'acido nitroso, oltre al terpinene ed al fellandrene già accennati, ho trovato menzionati nella letteratura soltanto lo stirolo, l'anetolo, il fenilbutilene, il furfurobutilene, il tolilbutilene e l'amilene, che vennero studiati da Toennies (1). Wallach però, che ha studiato con maggior cura l'azione dell'acido nitroso sopra l'amilene, non ha potuto confermare quanto Toennies aveva asserito; dimodochè l'esistenza del prodotto $C_5H_{10} \cdot N_2O_3$ è molto dubbia (2). Io poi farò osservare che Toen-

(1) Berl. Berichte XI, 1511; XIII, 1845; XVII, 850; XX, 2982.

(2) Liebig's Annalen 241, 291.

nies non dà sempre la costituzione delle sostanze che secondo lui si combinano all' acido nitroso e nemmeno il modo con cui le ha preparate, in qualche caso anzi si limita a dire che reagiscono senza aggiungere altro. Inoltre è da osservarsi che sovente il processo sintetico, che serve alla preparazione dei composti a lacune, non è buona prova della loro costituzione, perchè i doppi legami possono spostarsi con grande facilità, come è stato messo in rilievo fra gli altri da Baeyer [1], Fittig [2], e Faworsky [3].

Per questa ragione ho prescelto per le mie ricerche una classe di composti non saturi di costituzione sicuramente stabilita e facilmente accessibili, quali sono le sostanze del tipo:

$$R.CH_2—CH = CH_2,$$

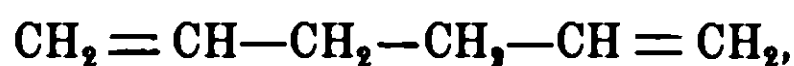
in cui R indica un residuo aromatico, a cui appartengono molti prodotti naturali, quali il safrolo, il metileugenolo etc. Tali sostanze presentano a questo riguardo uno speciale interesse, giacchè si possono facilmente trasformare, per azione della potassa alcoolica, nei corrispondenti isomeri [4] contenenti invece la catena prope-

(1) Liebig's Annalen **245**, 191.

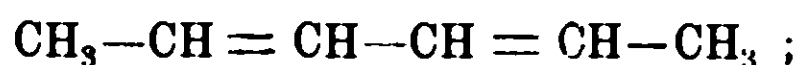
(2) Berl. Berichte XXIV, 82.

(3) Journ. pr. Chem. **44**, 288 e prec.

(4) La trasformazione del radicale allilico nel radicale propenilico per spostamento del doppio legame, segue molto bene la regola stabilita da Faworsky (Journ. pr. Chem. **44**, 208) e che egli riassume con queste parole: " considerando le formole accennate, che esprimono le trasformazioni osservate, si vede in tutti i casi, nel risultato finale, che alcuni atomi d'idrogeno si sono spostati in modo da formare un gruppo metilico, oppure quando questo è impossibile, un gruppo metilenico ". Così p. es. dal diallile

$$CH_2 = CH—CH_2—CH_2—CH = CH_2,$$

per trattamento con potassa alcoolica, si passa successivamente all'allilpropenile

$$CH_3—CH = CH—CH_2—CH = CH_2$$

ed al dimetildivinile

$$CH_3—CH = CH—CH = CH—CH_3\ ;$$

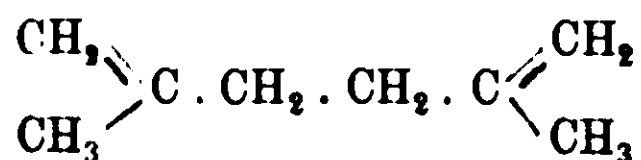
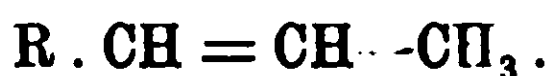
il diisobutenile

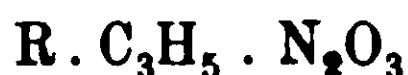
$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C.CH_2.CH_2.C <\!\! \begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}$$

dà il diisocrotile di Przibytek,

$$(CH_3)_2C = CH.CH = C(CH_3)_2.$$

nilica [1]:

$$R . CH = CH - CH_3 .$$

L' esperienza ha dimostrato che mentre i composti contenenti la catena allilica non sono in grado di reagire con l'acido nitroso, i corrispondenti isomeri a catena propenilica facilmente l'addizionano per dare prodotti del tipo

$$R . C_3H_5 . N_2O_3$$

che corrispondono ai *nitrositi* di Wallach.

Operando a parità di condizioni, cioè trattando la soluzione acetica della sostanza con nitrito potassico, nel primo caso, naturalmente, non si nota sviluppo di calore e le sostanze si possono riavere inalterate; la reazione invece fra composti propenilici ed acido nitroso è accompagnata da forte elevamento di temperatura e l'acido nitroso viene quasi totalmente assorbito.

Così l'*isosafrolo*,

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . C_3H_5 ,$$

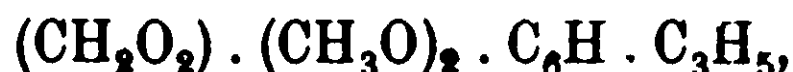
l'*isometileugenolo* [2],

$$(CH_3O)_2C_6H_3 . C_3H_5 ,$$

l' *asarone*,

$$(CH_3O)_3C_6H_2 . C_3H_5 ,$$

l' *isapiolo*,

$$(CH_2O_2) . (CH_3O)_2 . C_6H . C_3H_5,$$

danno i corrispondenti nitrositi; ma oltre a questi si formano

La regola vale anche, come ultimamente Baeyer (Annalen **269**, 150) ha fatto osservare, per gli spostamenti dei doppi legami in taluni acidi ftalici idrogenáti. Come si vede anche nel passaggio del gruppo allilico $R . CH_2—CH = CH_2$ al propenilico $R . CH = CH—CH_3$ si ha la formazione di un gruppo metilico. A mio avviso, come termine intermedio, é probabile che si formi un prodotto di addizione dell'alcool o dell'alcoolato

$$R . CH_2 . CH(OC_2H_5) . CH_3$$

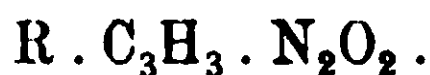
che perdendo nuovamente alcool lascia la catena sotto forma propenilica.

Questi composti di addizione si potranno, probabilmente, anche isolare.

(1) Berl. Berichte IX, 1477; ibid. XVII, 1935 e 1940; XXIII, 855; XXIII, 1159; 1164; XXIV, 2870.

(2) L'isoeugenolo si colora intensamente per azione dell'acido nitroso; questo fatto è da attribuirsi alla natura fenolica della sostanza. Per questo motivo ho scelto il derivato metilico.

altre sostanze che dai primi differiscono per una molecola d'acqua in meno ed appartengono al tipo:

$$R . C_3H_3 . N_2O_2 .$$

L'*isobutenilbenzolo* invece,

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3)_2 \ ,$$

dà soltanto il nitrosito.

Il modo di operare è in tutti i casi lo stesso. Siccome però la temperatura a cui si compio la reazione, ha grande influenza sulla natura del prodotto che si ottiene, così se si vogliono preparare i nitrositi, bisogna aver cura di raffreddare con ghiaccio, perchè altrimenti si formano di preferenza i loro derivati anidridici. Quest'ultimi si possono poi ottenere dai nitrositi per prolungata ebollizione con alcool.

Alla sostanza, disciolta in due o tre volte il suo peso di acido acetico glaciale e fortemente raffreddata, si aggiunge goccia a goccia e ad intervalli una soluzione concentratissima di nitrito potassico, agitando continuamente. Dapprima il liquido si colora in verde azzurro, e verso la fine dell'operazione, in giallo-chiaro. Dopo qualche tempo incomincia a separarsi una polvere bianca, cristallina, che si filtra alla pompa. Le acque madri continuano a depositare nuove quantità di nitrosito. Per purificare questa sostanza, la si lava dapprima con alcool, poi con acqua ed infine, dopo seccata nel vuoto, con benzolo caldo, in questo modo si ottiene facilmente allo stato di grande purezza. Non è prudente tentare di ricristallizzarli, perchè facilmente si decompongono, perdendo acido nitroso.

Se invece si vogliono ottenere i composti anidridici, il raffreddamento è superfluo, o tutt' al più, se si vede che la massa si riscalda soverchiamente, di quando a quando s' immerge la bottiglia in cui si opera nell'acqua. Si versa nella sostanza parimenti sciolta nella quantità necessaria di acido acetico, la soluzione di nitrito in getto sottile e continuo, agitando vivamente. Quando l' operazione è terminata si raffredda con acqua ed il liquido più o meno denso e colorato in giallo-bruno non tarda a rapprendersi in una massa cristallina compatta. È bene operare in bevute a

collo largo, perchè talvolta riesce difficile levar fuori il prodotto. Dopo qualche ora di riposo, la sostanza ottenuta si tritura in un mortaio, si lava con molta acqua e si ricristallizza dall'alcool. In questo modo si ottiene subito il prodotto purissimo.

Siccome le anidridi, in alcuni casi, si formano di preferenza e sono di più facile preparazione, così per lo più sono stati questi i composti che ho studiato.

L'SOSAFROLO, $(CH_2O_2)C_6H_3 . C_3H_5$, dà il *nitrosito* :

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . C_3H_5 . N_2O_3 ,$$

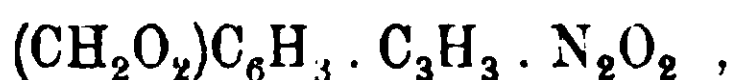
che si presenta in cristallini microscopici, bianchissimi, che fondono verso 132°, svolgendo vapori rossi. È quasi insolubile nella maggior parte dei solventi, i quali per lunga ebollizione lo decompongono.

Gr. 0,1853 di sostanza diedero cc. 18,5 di azoto a 15° e 760 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	11,88	11,76

Il *composto anidridico* corrispondente al nitrosito :

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . C_3H_3 . N_2O_2 ,$$

cristallizza in aghi gialli, che fondono a 124°, senza scomporsi. È poco solubile nell'alcool, solubilissimo nel benzolo. È insolubile negli alcali; la potassa alcoolica lo trasforma in un'altra sostanza che descriverò a suo tempo ([1]). Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rossa, che poi volge al giallo; per aggiunta d'acqua precipita inalterata.

I. gr. 0,2170 di sostanza diedero gr. 0,4335 di CO_2 e gr. 0,0760 di H_2O.

II. gr. 0,1889 di sostanza diedero cc. 20,2 di azoto a 14°,9 e 760 mm.

([1]) Le esperienze sopra i derivati dell'isosafrolo, che mi hanno servito per determinare la costituzione di tutte queste interessanti sostanze, formeranno l'oggetto di una prossima comunicazione.

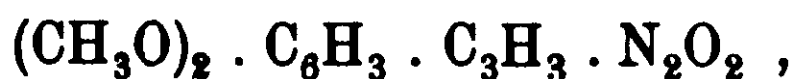
In 100 parti:

	trovato		calcolato
C	54,49	—	54,54
H	3,88	—	3,63
N	—	12,73	12,72

L' ISOMETILEUGENOLO:

$$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_3H_5 ,$$

dà facilmente il *composto anidrico*:

$$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_3H_3 . N_2O_2 ,$$

che si presenta in aghi gialli, che fondono verso 118^0 e che molto assomiglia a quello precedentemente descritto.

Gr. 0,2071 di sostanza diedero cc. 20,6 di azoto a 16^0 e 768 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	11,93	11,86

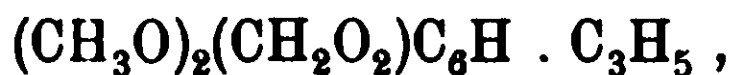
Non ho studiato il nitrosito.

Anche l' ASARONE,

$$(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C_3H_5 ,$$

che contiene la catena laterale propenilica (1) reagisce con l'acido nitroso; ma in causa della piccolissima quantità di sostanza di cui potevo disporre, non ho potuto analizzare il prodotto ottenuto.

L'ISAPIOLO,

$$(CH_3O)_2(CH_2O_2)C_6H . C_3H_5 ,$$

dà con lo stesso trattamento il *nitrosito,* che fonde verso 132^0 ed il *composto anidridico*, che cristallizza in aghi gialli che fondono a 170^0 (2),

$$(CH_2O)_2(CH_2O)_2C_6H . C_3H_3 . N_2O_2 .$$

I. gr. 0,1923 di sostanza diedero gr. 0,3636 di CO_2 e gr. 0,0751 di H_2O.

(1) Berl. Berichte XXIII, 855.

(2) Uno studio dettagliato di questo prodotto lo pubblicherò assieme al Dott. P. Bartolotti.

II. gr. 0,2249 di sostanza diedero cc. 19 di azoto a 15° e 762 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	51,56	—	51,43
H	4,33	—	4,28
N	—	10,08	10,00

Come ho già accennato, l' ISOBUTENILBENZOLO,

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3)_2 ,$$

si combina del pari con l'acido nitroso per dare il *nitrosito*,

$$C_6H_5 . C_4H_7 . N_2O_3 .$$

Ottenni l'idrocarburo riscaldando in tubi chiusi un miscuglio di benzaldeide, anidride isobutirrica ed isobutirrato sodico fuso, seguendo le indicazioni di Perkin (¹) e di Fittig e Jayne (²). Il prodotto della reazione venne trattato con eccesso di potassa e distillato in corrente di vapore; passa l' isobutenilbenzolo misto a traccia di aldeide benzoica inalterata e che io adoperai senza ulteriore purificazione. Venne sciolto in acido acetico e trattato, come al solito, con soluzione di nitrito potassico. Il liquido si colora in verde e si riscalda notevolmente; allo scopo di vedere se anche in questo caso si forma un composto anidridico, ho trascurato il raffreddamento. Terminata la reazione, ho aggiunto acqua la quale ha determinata la separazione di una sostanza semisolida, impregnata di cristalli. Spremuto fra carta e lavato con acqua ebbi un prodotto bianchissimo, che dal benzolo ed etere petrolico si separa in bellissimi aghi incolori, che fondono verso 112° con decomposizione.

Gr. 0,1734 di sostanza diedero cc. 19,8 di azoto a 18°,5 e 759 mm.

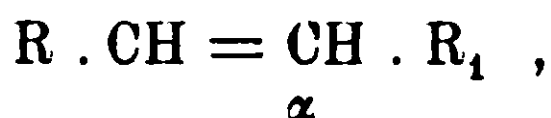
In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	13,42	13,46

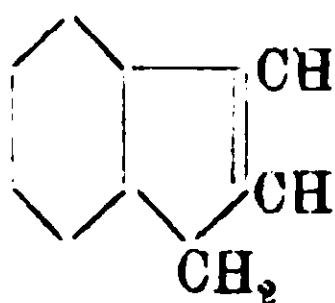
Non ho potuto ottenere il composto anidridico, che negli altri casi si forma di preferenza. Questo fatto è molto importante giac-

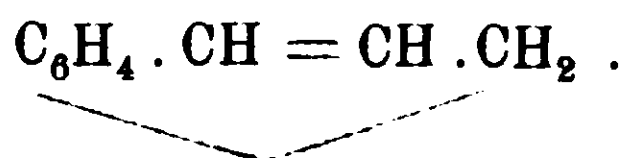
(¹) Journ. Chem. Soc. **35**, 138.
(²) Liebig's Annalen **216**, 117.

chè dimostra come alla formazione delle anidridi dei nitrositi è necessario che l'atomo di carbonio, che indicherò con α,

$$R \,.\, CH = \underset{\alpha}{CH} \,.\, R_1 \;,$$

sia attaccato ad un atomo d'idrogeno (in questa formola, R indica un residuo aromatico ed R_1 un radicale alcoolico).

Accennerò inoltre, che dalle esperienze di Wallach [1], risulta che anche l' indene

CH
||
CH
CH₂

si combina all'acido nitroso. Questa sostanza entra, come si vede, nella classe delle precedenti, e si può considerare come un derivato del propenilbenzolo:

$$C_6H_4 \,.\, CH = CH \,.\, CH_2 \;.$$

Da questi fatti, che si riferiscono a sostanze di costituzione non dubbia, ne consegue che la prossimità del doppio legame al residuo aromatico è condizione necessaria affinchè un composto non saturo addizioni l'acido nitroso. *Lo studio dell'azione dell'acido nitroso presenta quindi un mezzo per riconoscere se il doppio legame della catena laterale è prossima ad un residuo aromatico.*

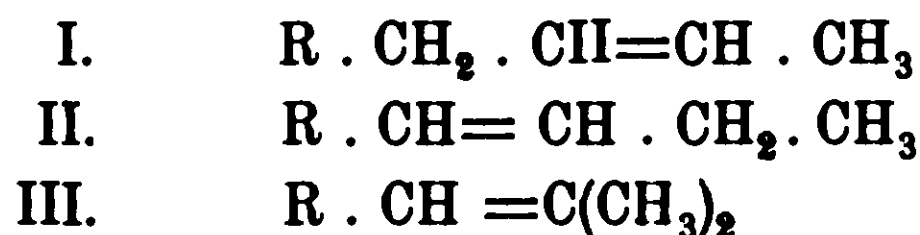
Un metodo fisico, che ha lo stesso scopo, è stato proposto due anni or sono da Eykmann [2] e si basa sulla differenza del potere rifrangente e dispersivo che presentano i derivati allilici e propenilici. Il comportamento delle sostanze aromatiche, a catena laterale olefinica, rispetto all' acido nitroso e lo studio dei prodotti che si formano, permetterà inoltre di determinare, in alcuni casi, anche la costituzione della catena laterale, ciò che il metodo di Eykmann, naturalmente, lascia indeciso.

(1) Ber. Berichte XXIV, 1578.
(2) Berl. Berichte XXIII, 855.

Si abbia una sostanza:

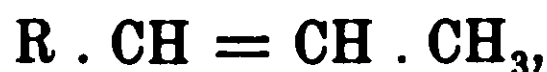
$$R\,.\,C_4H_7\ ,$$

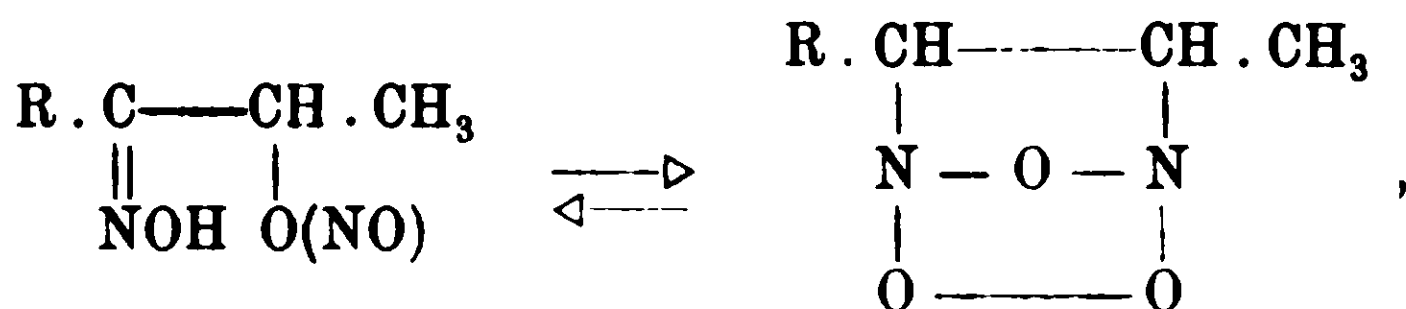
dove R, come sempre, indica un residuo aromatico, e si considerino p. es. gli isomeri seguenti:

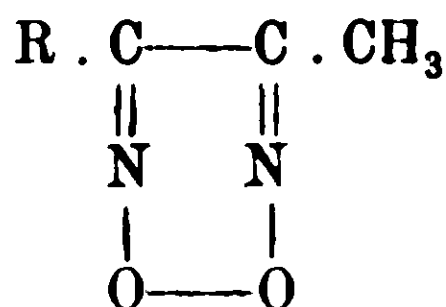
$$\begin{array}{ll} \text{I.} & R\,.\,CH_2\,.\,CH{=}CH\,.\,CH_3 \\ \text{II.} & R\,.\,CH{=}CH\,.\,CH_2\,.\,CH_3 \\ \text{III.} & R\,.\,CH{=}C(CH_3)_2 \end{array}$$

Per quello che ho esposto sarà molto improbabile che la forma I reagisca con l' acido nitroso; la forma II darà il nitrosito ed il corrispondente derivato anidridico; la forma III infine darà il solo nitrosito.

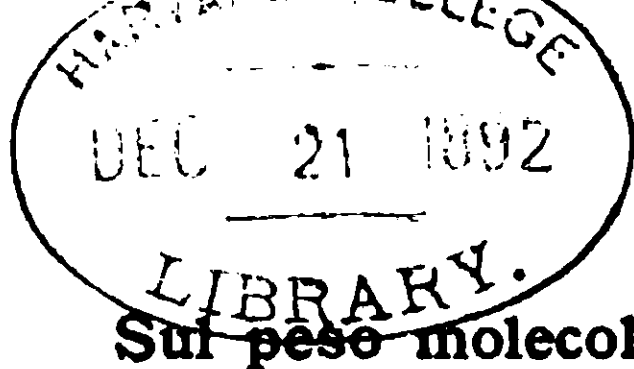
È inoltre probabile che questa reazione si possa anche utilizzare per stabilire la posizione dei doppi legami in alcuni idrocarburi aromatici parzialmente idrogenati.

In una prossima comunicazione dimostrerò che i nitrositi ottenuti dalle sostanze:

$$R\,.\,CH = CH\,.\,CH_3,$$

si comportano come se loro spettassero le due forme tautomere:

$$\begin{array}{l} R\,.\,C\text{——}CH\,.\,CH_3 \\ \quad\ \| \qquad\ \ | \\ \ \ NOH\ \ O(NO) \end{array} \quad \rightleftarrows \quad \begin{array}{l} R\,.\,CH\text{———}CH\,.\,CH_3 \\ \qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad N - O - N \\ \qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad O\text{————}O \end{array}\ ,$$

e che le anidridi corrispondenti si devono considerare come perossidi di diossime:

$$\begin{array}{l} R\,.\,C\text{——}C\,.\,CH_3 \\ \quad\ \| \qquad \| \\ \quad\ N \qquad N \\ \quad\ | \qquad\ | \\ \quad\ O\text{——}O \end{array}$$

Continuerò lo studio dell'azione dell' acido nitroso sopra i composti non saturi.

Bologna, 5 luglio 1892.

Sul peso molecolare e sul potere rifrangente dell' acqua ossigenata;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 12 luglio 1892*).

Peso molecolare dell'acqua ossigenata.

Intorno all' acqua ossigenata o biossido d' idrogeno si è molto lavorato in questi ultimi anni; ma riguardo al suo peso molecolare ben poco ancora è stato fatto.

Dai risultati analitici già dati dal suo scopritore, il Thénard, si sapeva che questa sostanza conteneva una quantità doppia di ossigeno dell' acqua comune e che perciò la sua formola in equivalenti era HO_2. Questa formola poi nel sistema attuale dei pesi atomici divenne H_2O_2, considerando veramente il composto come acqua ossigenata $H_2O + O$.

La formola più semplice sarebbe HO, ma questa in generale si escludeva stante la poca volatilità ed in considerazione di alcune reazioni che l'acqua ossigenata presenta. Gli autori più rigorosi (¹) si limitano a dare all' acqua ossigenata la formola $(HO)_n$ senza pronunciarsi sul valore di n.

La facilità con la quale l'acqua ossigenata si scompone non permetteva di determinarne la densità di vapore e quindi il suo peso molecolare.

Fra i metodi, per stabilire questo peso molecolare, dei quali la scienza si è arricchita in questi ultimi anni quello che meglio si presta per risolvere il problema è certo il metodo crioscopico. G. Tammann (²) servendosi appunto di esso fece delle ricerche con le quali giunse alla conclusione che all'acqua ossigenata spettasse la formola H_4O_4.

Il modo strano con il quale egli arrivò a questa conclusione, dati i suoi risultati esperimentali, mi spinse a rifare le osservazioni circondandomi di tutte quelle precauzioni, che credetti neces-

(¹) Richter-Piccini, pag. 92, edizione 1889.
(²) Zeitschrift für physikalische Chemie IV, 1889, pag. 441.

sarie per evitare le cause d' errore dovute alla grande facilità di scomposizione dell'acqua ossigenata.

Le soluzioni acquose di acqua ossigenata delle quali mi servii, o provengono dalla purificazione di quella già abbastanza pura del commercio, o vennero preparate dal biossido di bario e anidride carbonica e ulteriormente purificate. Dopo essermi accertato dell' assenza assoluta di acido cloridrico e cloruri precipitai l' acido carbonico o solforico insieme con poca allumina per mezzo dell'idrato di barite e eliminai le ultime tracce di idrato di bario con la corrispondente quantità di acido solforico.

L'acqua ossigenata così ottenuta era perfettamente neutra, non conteneva nè cloruri, nè solfati, nè acido carbonico, nè barite e non lasciava residuo fisso. Venne concentrata dove occorreva sia congelandola e usando la porzione rimasta liquida come propone Hanriot (1), sia al solito nel vuoto sull'acido solforico.

Le determinazioni d' abbassamento del punto di congelazione vennero fatte con l' apparecchio e col termometro del Beckmann, usando una spirale di vetro per agitatore, perchè il platino provoca una scomposizione dell'acqua ossigenata per catalisi (2).

L'abbassamento termometrico è sempre la media, per lo meno, di tre determinazioni non mai più distanti fra loro di un centesimo di grado.

Per ogni concentrazione feci due e talvolta tre determinazioni quantitative, cioè, prima e dopo il congelamento.

Queste determinazioni vennero fatte pesando ogni volta la quantità di soluzione sulla quale si operava e titolando poi per mezzo del permanganato.

I numeri ottenuti furono sempre o concordanti del tutto fra loro o differenti solo nei limiti degli errori d' osservazione : in questi casi si prese la media.

(1) Boll. Soc. Chim., anno 1885, XLIII, pag. 468.

(2) A questo riguardo giova ricordare che A. Piccini nella determinazione dell'ossigeno antozonico a mezzo del permanganato nei fluossiipermolibdati osserva: che osando recipienti di platino si hanno numeri sempre più piccoli, e tanto più quanto maggiore (per un dato peso di sostanza) è il volume del liquido ossia quanto maggiore è la superficie del metallo bagnato (A. Piccini : " Azione dell'acqua ossigenata sopra alcuni fluossisali e fluosali. „ Ricerche dell'Istituto chimico di Roma. Anno 1890-91, pag. 56).

Gr. di acqua ossigenata in 100 gr. d'acqua	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per H_2O_2
0,199	0,12	0,603	20,50
0,337	0,20	0,593	20,16
0,382	0,235	0,615	20,91
0,452	0,265	0,586	19,92
0,659	0,39	0,591	20,09
0,662	0,40	0,604	20,53
0,876	0,50	0,570	19,38
1,139	0,65	0,570	19.38
1,554	0,905	0,582	19,78
2,338	1,35	0,577	19,61
3,240	1,84	0,567	19,27
3,295	1,88	0,570	19,38

Dai risultati sopra esposti si vede come anzichè la formola H_4O_4 all'acqua ossigenata spetti la formola H_2O_2, perchè l'abbassamento molecolare nei limiti di concentrazione da me esperimentati corrisponde abbastanza bene al teorico, tenuto conto delle difficoltà dovute alla facilità di scomposizione, e delle oscillazioni che molte sostanze mostrano intorno al valore teorico dell'abbassamento molecolare.

Ben diversi sòno i risultati che ottenne G. Tammann. Egli sperimentò sopra otto soluzioni di concentrazioni tali che erano comprese fra 0,295 e 1,331 e trovò che i coefficienti d'abbassamento variavano tra 0,370 per la prima e 0,590 per l'ultima.

Evidentemente da queste esperienze non si potrebbe dedurre alcuna conclusione sia in favore della formola H_2O_2 sia in favore di quella H_4O_4.

Infatti per la concentrazione minore si avrebbe un abbassamento molecolare di 12,58 e per la concentrazione massima di 20,06 per

la formola H_2O_2: per la formola doppia naturalmente abbassamenti molecolari doppii cioè 25,16 e 40,12.

Però se qualche cosa si volesse dedurre, sembrerebbe anzi che venisse in appoggio alla formola H_2O_2.

Ecco invece come il Tammann giunse alla sua conclusione: trovò che le variazioni del coefficiente d' abbassamento non si potevano esprimere con una sola equazione, ma che se ne dovevano usar due; una per le soluzioni più diluite ed una per quelle più concentrate, la prima era $v = 0,258 + 1,395\, n$, dove v rappresenta il coefficiente d' abbassamento e n il numero delle molecole per 1000 gr. d'acqua; la seconda $v = 0,440 + 0,385\, n$.

Le due rette rappresentate dalle due equazioni si incontrerebbero per una concentrazione $n = 0,18$.

Prendendo l'equazione relativa alle soluzioni più diluite per $n = o$ ossia per una diluizione infinitamente grande si avrebbe $v = 0,258$. Il Tammann considera questo valore come il vero coefficiente di abbassamento dell' acqua ossigenata in soluzione diluita; e poichè moltiplicando 0,258 per il peso molecolare corrispondente alla formola H_2O_2 si avrebbe 8,79, metà circa dell' abbassamento teorico, così concluse che l'acqua ossigenata ha la formola H_4O_4.

Questo modo di calcolare il coefficiente d'abbassamento per estrapolazione mi sembra strano e non è a mia conoscenza che sia stato mai usato quando le differenze nei valori trovati esperimentalmente sono così forti; aggiungasi poi che il comportamento dell' acqua ossigenata nelle esperienze di Tammann sarebbe molto singolare, visto che il coefficiente d' abbassamento andrebbe scemando con la diluizione o in altri termini con l'aumentare della diluizione si farebbe maggiore la complessità molecolare, mentre accade sempre il contrario.

Invece, come io ho esposto, salvo qualche piccola irregolarità il coefficiente d' abbassamento si mantiene abbastanza costante e accennerebbe piuttosto a diminuire con l' aumentare della concentrazione e coincide quasi con quello che si deduce dalle ultime determinazioni di Tammann, per le quali egli trovò 0,564 e 0,590 per le concentrazioni rispettivamente di 1,080, e 1,331.

Non saprei spiegare le differenze notevoli che Tammann ha trovato per le soluzioni più diluite, a meno che egli non avesse usato di diluire volumetricamente una soluzione più concentrata

senza accertarsi volta per volta del percentuale; nel quale caso è possibile che nelle manipolazioni la concentrazione sia diminuita e gli errori per quanto piccoli con l'aumentare della diluizione si sarebbero resi sempre più sensibili sul risultato finale. Potrebbe anche darsi che il Tammann avesse impiegato un agitatore in platino o avesse fatto i dosaggi in recipienti di platino.

Potere rifrangente dell'acqua ossigenata.

È noto che i polimeri hanno ordinariamente un potere rifrangente che va facendosi di mano in mano più elevato col crescere della condensazione molecolare: volli perciò vedere se l'acqua ossigenata corrispondesse alla somma del potere rifrangente dell'acqua comune più quello dell'ossigeno, confermando così per altra via e per soluzioni più concentrate il comportamento crioscopico.

Ho determinato il potere rifrangente servendomi del metodo delle minime deviazioni prismatiche e facendo uso di uno spettrometro di J. Eiss di Vienna che il prof. Battelli mise gentilmente a disposizione di questo Istituto: questo strumento permette di far letture con la approssimazione di 10″.

Non avendo a mia disposizione un prisma per temperatura costante dovetti accontentarmi di esperimentare alla temperatura ambiente e perciò non potei spingere la concentrazione oltre il 25 per 100 in causa della scomposizione che sopravveniva nelle diverse manipolazioni. Gli indici di rifrazione furono determinati rispetto alle righe α—β—γ dello spettro dell'idrogeno e alla riga D del sodio.

I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4°; le pesate furono ridotte al vuoto.

Il potere rifrangente specifico dell'acqua ossigenata fu dedotto da quello delle sue soluzioni mediante la nota equazione

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100-p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta (rispetto alla formola n o n^2), R′ è quella corrispondente alla soluzione, R″ quella del solvente, p il percentuale della sostanza disciolta.

gr. di H_2O_2 in 100 di soluzione	Temperatura	d_4^t	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_β}	μ_{H_γ}	(Soluzione) $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	(Acqua ossigen.) $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	$P \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{d}$	(Soluzione) $\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d}$	(Acqua ossigenata) $\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d}$	$P \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d}$	Dispersione secondo Gladstone $\frac{\mu_{H_\gamma} - \mu_{H_\alpha}}{d}$
7, 98	23,2°	1,02674	1,33560	1,33746	1,34162	1,34497	0, 32686	0, 27068	9, 20	0, 20176	0, 16454	5, 59	0,00852
11, 85	23,3°	1,04625	1,34039	1,34228	1,34653	1,34973	0, 32534	0, 27781	9, 44	0, 20055	0, 16751	5, 70	0,00708
14, 50	25,4°	1,05009	1,34027	1,34197	1,34601	1,34959	0, 32404	0, 27869	9, 47	0, 19975	0, 16882	5, 74	0,00710
25, 10	23,2°	1,09488	1,34754	1,34967	1,35396	1,35792	0, 31757	0, 27530	9, 36	0, 19536	0, 16661	5, 66	0,00824

Valore medio di $P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 9,42$		dedotti dalle tre ultime esperienze.
" " " $P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 5,70$		
" " " $P\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d} = 0,00747$		

Prendendo principalmente in considerazione, come più attendibili, i dati che si riferiscono allo tre soluzioni più concentrate si vede che il potere rifrangente specifico dell'acqua ossigenata resta presso a poco costante col variare della concentrazione; le variazioni, che pur giungono a due unità nella terza decimale, non sembrano seguire alcuna legge; tali variazioni che, pure essendo assai forti, rientrano in quelle ammesse come dovute ad errori d'osservazione dipendono probabilmente dalla natura della sostanza che si decompone con molta facilità essendosi operato a temperatura non tanto bassa. Ad ogni modo tanto per la formola n che per la formola n^2 si hanno per la rifrazione molecolare numeri vicinissimi tra di loro.

Per la formola n se dal valore dell' acqua ossigenata togliamo quello dell'acqua (5,96 secondo Brühl), noi abbiamo il numero 3,46 che corrisponde assai bene con la rifrazione atomica dell'ossigeno così detto aldeidico.

Per la formola n^2 da 5,70 togliendo 3,69 (potere rifrangente molecolare dell'acqua) si ha il numero 2,01 valore che è compreso tra 1,58 (ossigeno alcoolico) e 2,34 (ossigeno aldeidico).

Anche quì le due formolo sembrano non condurre agli stessi risultati; come del rimanente accade per l'acqua: per l' acqua il valore calcolato della rifrazione molecolare sarebbe, secondo la formola n, 5,40, mentre quello trovato sperimentalmente è 5,96: per l' acqua ossigenata il valore calcolato sarebbe 8,2, mentre il trovato è 9,42; c'è dunque un perfetto parallelismo.

Tanto per l' acqua come per l'acqua ossigenata si avrebbe un perfetto accordo per la formola n mettendo in calcolo il valore dell'ossigeno aldeidico invece di quello alcoolico:

acqua		acqua ossigenata	
Potere rifrangente molecolare		Potere rifrangente molecolare	
calcolato H_2O''	trovato	calcolato H_2O_2''	trovato
6,00	5,96	9,40	9,42

Per la formola n^2 il potere rifrangente molecolare dell' acqua coinciderebbe col valore calcolato adottando la rifrazione atomica dell' ossigeno così detto alcoolico, mentre per l' acqua ossigenata l'accordo non sarebbe così soddisfacente pur essendo sempre migliore che mettendo in calcolo l' ossigeno aldeidico (valore calcolato 6,76):

acqua		acqua ossigenata	
Potere rifrangente molecolare		Potere rifrangente molecolare	
calcolato H_2O'	trovato	calcolato H_2O_2'	trovato
3,66	3,69	5,24	5,70

Da tutto quanto ho esposto mi sembra che si possa concludere che l'acqua ossigenata si comporta otticamente come la somma di acqua ed ossigeno.

Attenendosi ai dati forniti dalla formola n sembrerebbe che il valore dell'ossigeno fosse lo stesso nei due composti: acqua e acqua ossigenata; e cioè otticamente diverso da quello che dovrebbe corrispondere alle formole generalmente ammesse. Il valore però che si attribuisce a questo ossigeno è stato esclusivamente dedotto dallo studio dei composti organici e da un numero limitato di esperienze.

La dispersione specifica dell'acqua ossigenata $\left(\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}=0,00747\right)$ è minore di quella dell' acqua $\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}=0,00929$. Da questi dati si calcolerebbe 0,0867 la disperione atomica dell'ossigeno: il Gladstone aveva trovato $\frac{(\mu_H-\mu_A)}{d}=0,18$ per la dispersione atomica dell'ossigeno aldeidico e 0,10 per quella dell'ossigeno alcoolico.

Esaminai anche lo spettro d'assorbimento della soluzione eterea di quella sostanza colorante azzurra che si forma per azione dell'acqua ossigenata sull' acido cromico e che H. Moissan dimostrò non es-

sere, come prima si credeva CrO_4, ma piuttosto un composto di acido cromico e acqua ossigenata $CrO_3 . H_2O_2$ (1). Usai soluzioni di varia ed opportuna concentrazione.

Nello spettro si nota una banda d'assorbimento tra $\lambda = 6,265$ e $\lambda = 5,380$ con sfumature assai sensibili che vanno dall'arancione all'azzurro; il massimo d'intensità si trova tra $\lambda=6,046$ e $\lambda=5,617$.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Maggio 1892.

Intorno all' influenza della dissociazione elettrolitica sulla scomposizione del nitrito ammonico in soluzione acquosa;

nota di ANGELO ANGELI e GIOVANNI BOERIS.

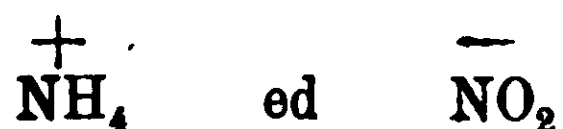
(*Giunta il 17 luglio 1892*).

È noto che le soluzioni diluite di nitrito ammonico si possono riscaldare e svaporare fino ad un certo punto senza che subiscano decomposizione, mentre invece le soluzioni concentrate svolgono in queste condizioni abbondantemente azoto (2). Questo fatto ci ha suggerito l'idea che la scomposizione del nitrito ammonico in azoto ed acqua possa essere impedita dalla dissociazione elettrolitica che questo sale senza dubbio subisce in soluzione acquosa.

Si potrebbe supporre che il radicale ammonio agisca sul radicale alogenico dell'acido nitroso

$$NH_4 . NO_2 = 2H_2O + N_2$$

soltanto quando questi due residui sono riuniti allo stato salino, ma che invece i due joni :

$$\overset{+}{NH_4} \quad \text{ed} \quad \overset{-}{NO_2}$$

(1) Jahresbericht ecc. Anno 1883, p. 373.

(2) Bohlig, Liebig's Annalen, 125, 21; Berthelot, Berl. Berichte VI, 1559; Loew, ibid. XXIII, 3018; Gmelin-Kraut, Handbuch, I. Abth. 2, 576.

forse in seguito alle loro cariche elettriche, non sieno in grado di reagire l'uno sull'altro.

Per vedere se le cose vanno realmente a questo modo abbiamo fatto alcune esperienze, che comunichiamo brevemente in questa nota, studiando l'azione che differenti sali esercitano sulla velocità di decomposizione di soluzioni diluite di nitrito ammonico.

In seguito alle esperienze di Nernst, Noyes (1) ed altri, si deve ammettere, che aggiungendo ad una soluzione di nitrito d'ammonio una soluzione di un altro nitrito o di un sale d'ammonio, che hanno col primo un jone in comune, il grado di dissociazione del nitrito ammonico venga diminuito. Quindi l'aggiunta di cloruro ammonico o di nitrito sodico ad una soluzione diluita di nitrito ammonico dovrà produrre l'effetto di un aumento di concentrazione. La quantità d'azoto che si svolge dovrà perciò in questo caso essere aumentata. Gli altri sali invece non potranno influire sulla velocità di decomposizione.

L'apparato di cui ci servimmo a questo scopo era molto semplice e consisteva in una campanella di vetro graduata, della capacità di circa 12 cc.. Vi s'introduceva dapprima un certo volume della soluzione, si riempiva di mercurio e quindi vi si adattava mediante un tappo di gomma, un tubo di vetro munito di una bolla per impedire l'efflusso del mercurio. L'apparato, capovolto, veniva immerso in un bagno d'acqua tenuto a circa 90°. Dopo un certo tempo si toglieva la campanella dal bagno, si apriva sotto l'acqua e, dopo raffreddamento, si faceva la lettura dell'azoto raccolto. I volumi d'azoto misurati direttamente non vennero ridotti a 0° e 760 mm., perchè operando sempre nelle stesse condizioni di temperatura e pressione i risultati erano ugualmente fra loro comparabili. Preparammo dapprima una soluzione di nitrito ammonico al 2 %, decomponendo il nitrito d'argento con l'esatta quantità di cloruro d'ammonio. Si misero indi nella campanella graduata 2 cc. per volta di questa soluzione allungandola con altrettanti cc. di una soluzione di cloruro ammonico al 20 %, di nitrito sodico al 20 % o di acqua.

I risultati sono i seguenti :

(1) Zeit. f. phys. Chem. **4**, 372; **6**, 241; **9**, 603.

Sostanza aggiunta	Tempo	Azoto sviluppato
NH_4Cl	5 minuti	5,0 cc.
$NaNO_2$	8 „	3,5 „
H_2O	30 „	0,8 „

Il fenomeno rimane lo stesso impiegando invece del nitrito ammonico un miscuglio di circa gr. 2 di solfato d' ammonio e della equivalente quantità di nitrito potassico sciolti in 100 cc. d'acqua. Eseguendo le esperienze nel modo indicato ed aggiungendo successivamente al liquido soluzioni tutte al 20 % di cloruro ammonico, nitrito sodico, cloruro di sodio, solfato di magnesio, acetato di sodio, ottenemmo questi risultati:

Sostanza impiegata	Tempo	Azoto sviluppato
NH_4Cl	31 minuti	4,0 cc.
$NaNO_2$	31 „	3,0 „
H_2O	39 „	0,1 „

Gli altri sali dettero lo stesso volume d'azoto, che si ebbe anche per aggiunta d'acqua.

Questi risultati ottenuti da esperienze preliminari, e perciò di valore soltanto approssimato, mostrano in ogni modo assai bene come il cloruro ammonico ed il nitrito sodico esercitino una notevole influenza acceleratrice sulla decomposizione delle soluzioni diluite di nitrito d'ammonio.

Questi studi saranno continuati ed estesi ad altre scomposizioni analoghe.

Bologna. Istituto chimico della R. Università.

Sull' idrogenazione dell' 1fenil3-5dimetilpirazolo;

nota di G. MARCHETTI.

(*Giunta il 23 luglio 1892*).

Nella nota, presentata all' Accademia dei Lincei di Roma nella seduta del 15 novembre 1891 sullo stesso argomento, accennavo che insieme al dimetilpirazolo otteneva un olio, che un esame superficiale

mi fece ritenere allora per fenildimetilpirazolo inalterato. Ho ripreso ora lo studio di questa idrogenazione, adoperando maggiori quantità di prodotto, ed ho potuto constatare che mentre una porzione di esso dà origine al dimetilpirazolo, un' altra porzione addiziona 4 atomi di idrogeno per formare un corpo, che per la composizione apparterrebbe al gruppo dei pirazolidini, ma per le reazioni e per il complesso delle proprietà mi sembra un fenildimetilpirazolo in cui 4 atomi di idrogeno si sono addizionati al gruppo fenilico.

Eseguendo l' idrogenazione nelle condizioni descritte nella mia nota sopracitata, osservavo, che mentre nella prima operazione un quarto circa del fenildimetilpirazolo reagiva, scindendosi in benzina e dimetilpirazolo, nei successivi trattamenti della soluzione alcoolica della miscela di fenildimetilpirazolo e di pirazolino col sodio, la quantità di dimetilpirazolo che si formava andava gradatamente scemando, finchè dopo otto idrogenazioni non se ne formavano più quantità apprezzabili; mentre che le proprietà fisiche della sostanza liquida che ricuperavo erano notevolmente differenti da quelle del pirazolo di partenza. Era un liquido più mobile che distillava tra 260^0 e 267^0, temperatura inferiore a quella del pirazolo primitivo (272^0), e mentre questo era colorato in giallo-chiaro, il liquido che distillava era incoloro. Esso dava la reazione dei pirazolini con dicromato di potassio e acido solforico, e poteva essere un miscuglio di pirazolo inalterato in piccola quantità, di pirazolino e di un'altra sostanza che ne modificava il punto d'ebollizione.

Riuscii a separare questa nuova sostanza ed a depurarla nel modo seguente. Ho sciolto il liquido in acido cloridrico ed estratto con etere. Tanto il pirazolo che il pirazolino si sono sciolti nell' etere, mentre nella soluzione acida è rimasta la nuova sostanza che, dopo aver reso alcalino il liquido con idrato potassico, ho estratto con etere. Distillato il solvente, rimase come residuo un liquido di odore nauseante e penetrante differente da quello del fenildimetilpirazolo, che distillava tra 259^0 e 260^0,5.

Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2324 di sostanza dettero gr. 0,6370 di CO^2 e gr. 0,1936 di H^2O.

Gr. 0,2375 di sostanza dettero cc. 32,2 di azoto a 11^0,4 ed alla pressione di 757,3 mm.

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{16}N^2$
C	74,75	75,00
H	9,25	9,15
N	16,05	15,90

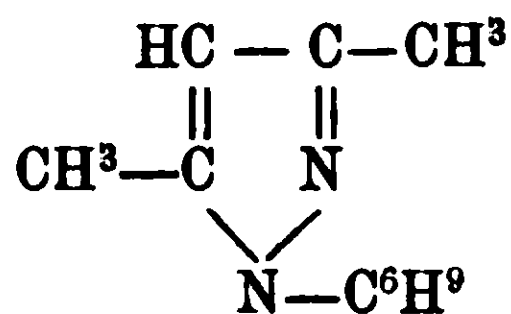
La determinazione della densità di vapore col metodo di Meyer diede il seguente risultato:
Sostanza gr. 0,0713, volume 9,5, temperatura 12^0, pressione 758,5.

	trovato	calcolato
D	7,16	6,11
Peso molecolare	178,4	176

L' analisi e la densità di vapore concordano per la formula $C^{11}H^{16}N^2$, cioè 1fenil3-5dimetilpirazolo a cui si sono addizionati quattro atomi di idrogeno:

$$C^{11}H^{12}N^2 + H^4 = C^{11}H^{16}N^2$$

Come si vedrà in seguito, l'idrogeno si è addizionato al radicale fenile, perciò il nuovo composto è il 1tetraidrofenil3-5dimetilpirazolo

```
      HC — C—CH³
      ||   ||
CH³—C    N
      \  /
       N—C⁶H⁹
```

È un liquido incoloro che bolle alla temperatura di 259-260^0,5 (termometro immerso nel vapore) alla pressione di mm. 758,5 a 12^0. Insolubile nell'acqua, è solubile nell'alcool e nell'etere. Il suo peso specifico è

a 0^0 1,018 riferito all'acqua a 0^0
a 15^0 1,007 „ „ a 0^0

Non dà la reazione dei pirazolini con dicromato potassico e acido solforico; ha proprietà molto più basiche del fenildimetilpirazolo e pirazolino corrispondente e basta a dimostrarlo il fatto che l'etere non l'estrae dalle soluzioni acide. Dà cogli acidi dei sali ben cristallizzati e non deliquescenti.

Da 250 gr. di fenildimetilpirazolo ho avuto 65 gr. di dimetilpirazolo, circa 100 gr. del nuovo composto e un 30 gr. di pirazolo primitivo trasformato in gran parte in pirazolino; infatti questa porzione dava fortissima la reazione colorata con dicromato potassico ed acido solforico.

Cloroplatinato. — La soluzione del cloridrato, il quale cristallizza in belli aghi, dà per l'aggiunta di cloruro di platino un precipitato cristallino un po' solubile a freddo nell'acqua.

All'analisi ha dato :

Gr. 0,1703 di cloroplatinato seccato all'aria dette per calcinazione gr. 0,0435 di Pt.

Gr. 0,2516 di cloroplatinato seccato all'aria dette per calcinazione gr. 0,0643 di Pt.

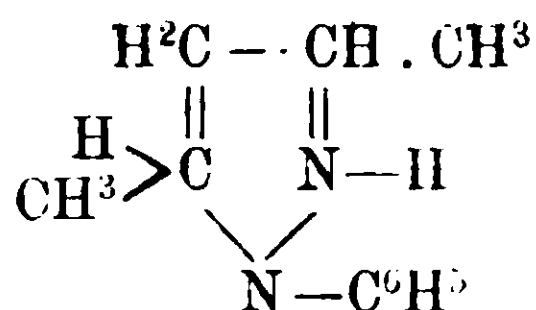
	trovato	calcolato per $(C^{11}H^{16}N^2HCl)^2PtCl^4$
Pt	25,54—25,55	25,52

Non contiene acqua di cristallizzazione e fonde scomponendosi a 177°; sottoposto all'azione del calore perde acido cloridrico alla temperatura di 140° e si trasforma in una sostanza insolubile nell'acqua.

Ho fatto delle determinazioni quantitative le quali non hanno condotto a risultati sicuri. La quantità di acido cloridrico eliminata si avvicina a quattro molecole, ma è difficile afferrare il punto di trasformazione, perchè pare che il nuovo composto platino-pirazolico che si forma, si decomponga ad una temperatura vicina a quella di sua formazione.

Azione dell' acido nitroso.

Se i 4 atomi di idrogeno si fossero addizionati al nucleo pirazolico, ne sarebbe risultato nella molecola un gruppo immidico:

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad H^2C - CH . CH^3 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ {}^{H}_{CH^3}{>}C \quad\quad N - H \\ \quad\quad\quad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad N - C^6H^5 \end{array}$$

e perciò era prevedibile la formazione di un nitroso derivato. Ho

tentata la reazione facendo passare una corrente di acido nitroso, svolto dall'acido nitrico della densità di 1,3 ed anidride arseniosa, sul composto in soluzione eterea. Una gran parte si è resinificata ed è cristallizzata una sostanza in aghi solubili in acqua, i quali dopo lavaggio ripetuto con etere secco vennero analizzati, quantunque fossero ancora leggermente colorati:

Gr. 0,1944 di sostanza dettero gr. 0,3973 di CO^2 e gr. 0,1304 di H^2O.

Gr. 0,1515 di sostanza dettero cc. 22 di azoto a 11°,2 ed alla pressione di 758,5 mm.

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{16}N^2 . HNO^3$
C	55,73	55,23
H	7,45	7,11
N	17,15	17,57

Da questi dati si deduce che invece del composto nitroso si è formato il nitrato, che del resto ho potuto meglio caratterizzare confrontandolo col nitrato ottenuto direttamente, saturando la base con acido nitrico. Il nitrato cristallizza in prismi sottili, e tanto quello ottenuto coll'acido nitroso come quello ottenuto direttamente presentano lo stesso punto di fusione, circa 113°, e cristallizzano nello stesso modo.

Azione del permanganato di potassio.

Il permanganato di potassio agisce rapidamente a freddo con svolgimento di calore sul composto sospeso nell'acqua. L'olio che galleggia va disciogliendosi man mano che si aggiungono nuove porzioni di permanganato e quando tutto è disciolto, il liquido rimane permanentemente colorato in violaceo.

A 20 gr. di sostanza sospesa in 200 cc. di acqua leggermente alcalinizzata con soda ho aggiunto a piccole porzioni una soluzione di permanganato di cui conoscevo il titolo, raffreddando con una corrente di acqua il recipiente nel quale si compiva la reazione. Dopo l'aggiunta di 38 gr. di permanganato tutto l'olio si era disciolto e il liquido rimase colorato in violaceo. Questa quantità corrisponde a circa 3 atomi di ossigeno per ogni molecola del

composto; infatti il calcolato per 20 gr. è di gr. 35,9. Estraendo le acque alcaline con etere e distillato il solvente, rimase per residuo una sostanza cristallizzata in lamine, caratterizzate per dimetilpirazolo pel punto di fusione e per le altre proprietà fisiche.

Precipitando con nitrato d'argento ammoniacale la soluzione acquosa di dimetilpirazolo, ottenni il sale d'argento, che lavato e seccato sull'acido solforico dette all'analisi di azoto il seguente risultato:

Gr. 0,1712 di sostanza dettero cc. 20 di azoto alla temperatura di 8° ed alla pressione di 761,5 mm.

	trovato	calcolato per $C^5H^7N^2Ag$
N	14,08	13,79

Nel liquido alcalino è rimasto un acido, che si ottiene libero acidificando con acido cloridrico la soluzione ed estraendo ripetutamente con etere. Distillato l'etere, rimane come residuo l'acido che si cristallizza dall'acqua.

All'analisi diede:

Gr. 0,3315 di sostanza dettero gr. 0,6036 di CO^2 e gr. 0,2096 di H^2O.

	trovato	calcolato per $C^6H^{10}O^4$
C	49,65	49,31
H	7,00	6,85

L'acido cristallizza in belli aghi o prismi fondenti a 148-150°. La composizione e le proprietà concordano con quelle dell'acido adipico, e per comprovarlo ne preparai il sale di calcio, saturando a freddo l'acido in soluzione acquosa con carbonato di calcio di fresco precipitato. Dopo filtrazione ho fatto bollire ed ho raccolto il sale calcico precipitato.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,4133 di sale seccato all'aria perdettero a 110° gr. 0,0365.

	trovato	calcolato
H^2O	8,83	8,90

Gr. 0,3769 di sale secco dopo calcinazione lasciarono gr. 0,1148 di CaO.

	trovato	calcolato
Ca	21,76	21,73

L'adipato calcico contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione.

L'ossidazione avviene in modo quantitativo; infatti da 20 gr. di composto ho avuto circa 10 gr. di dimetilpirazolo e altrettanto di acido adipico.

L'azione principale dell'idrogeno sul 1fenil3-5dimetilpirazolo si porta sul nucleo aromatico, limitandosi ad idrogenare una piccola porzione del nucleo pirazolico per trasformarlo in pirazolino. In un caso, come ho dimostrato nella mia prima nota, stacca semplicemente il gruppo fenile eliminandolo sotto forma di benzina:

$$C^3H(CH^3)^2N^2C^6H^5 + H^2 = C^3H(CH^3)^2N^2H + C^6H^6$$

Nell'altro caso idrogena il radicale fenile e lo trasforma in tetraidrofenile

$$C^3H(CH^3)^2N^2C^6H^5 + H^4 = C^3H(CH^3)^2N^2C^6H^9$$

Già le proprietà del nuovo composto fanno supporre che i quattro idrogeni si sieno attaccati al fenile, perchè il comportamento del composto è quello di un derivato pirazolico e non di un derivato pirazolidinico.

Difatti nel passato dicembre A. Michaelis [1] preparò il primo composto pirazolidinico, l'1fenilpirazolidino

$$C^3H^6 \left\langle \begin{array}{l} NH \\ | \\ NC^6H^5 \end{array} \right.$$

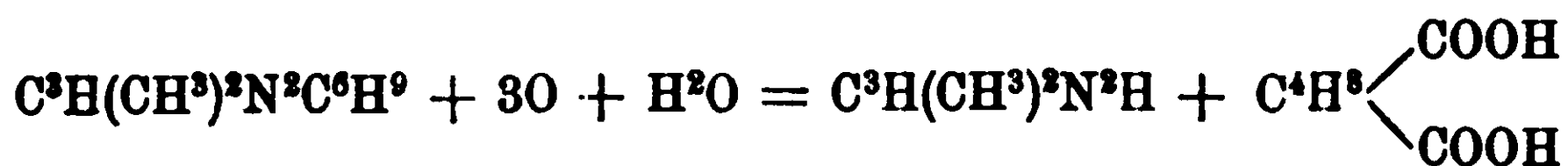
e trovò che è una sostanza liquida ossidabilissima; già l'ossigeno atmosferico la ossida trasformandola in 1fenilpirazolino, caratterizzato per la facilità di cristallizzare in belle tavole; mentre il mio composto è stabile all'aria. Inoltre esso non dà la reazione

(1) Berl. Ber. T. XXIV, p. 3738.

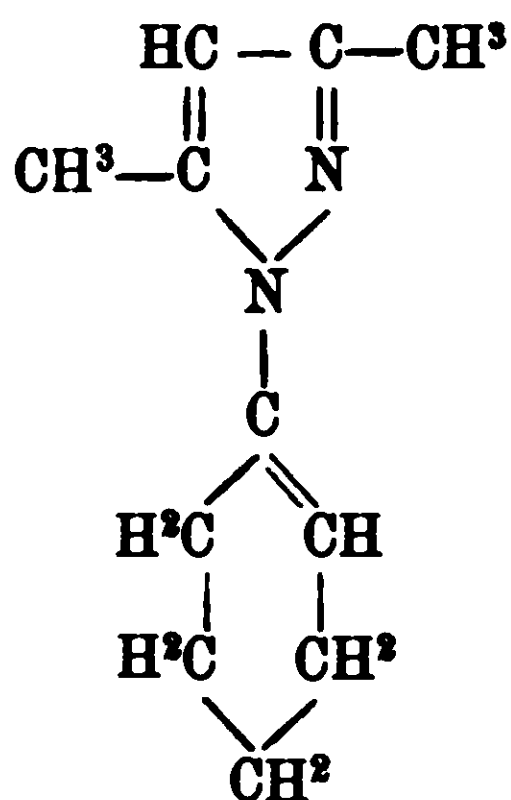
colorata coi misti ossidanti, nè un derivato nitroso. Mentre il fenilpirazolidino non dà cloroplatinato, il mio derivato dà un cloroplatinato ben cristallizzato, che per azione del calore elimina acido cloridrico e pare dia la nota reazione dei cloroplatinati dei pirazoli [1].

Ma il fatto principale che dimostra come il nucleo fenilico si sia convertito in tetraidrofenile, sta nella formazione dell'acido adipico, quando il composto viene ossidato con permanganato potassico, in soluzione alcalina a freddo.

L'ossidazione ha luogo secondo l'equazione:

$$C^3H(CH^3)^2N^2C^6H^9 + 3O + H^2O = C^3H(CH^3)^2N^2H + C^4H^8 \left\langle \begin{array}{l} COOH \\ COOH \end{array} \right.$$

e tanto la quantità di permanganato adoperato, quanto la quantità dei due prodotti di ossidazione, dimostrano che la reazione ha luogo quantitativamente.

Questo modo di ossidazione che ricorda quello dell' ao. tetraidro-β-naftilamina [2] e dell'ac. tetraidro-α-naftilamina [3] permette, basandosi sulle esperienze di A. Baeyer [4] e principalmente sul modo di ossidazione col permanganato dell'acido Δ^2 tetraidrotereftalico [5] che dà acido adipico, di rappresentare l'1tetraidrofenil3-5-dimetilpirazolo colla formula di costituzione seguente:

```
         HC — C—CH³
          ||   ||
    CH³—C    N
          \  /
           N
           |
           C
          / \\
      H²C    CH
        |     |
      H²C    CH²
          \  /
          CH²
```

[1] Balbiano, Rend. Acc. Linc. vol. VII, p. 26, 1891.

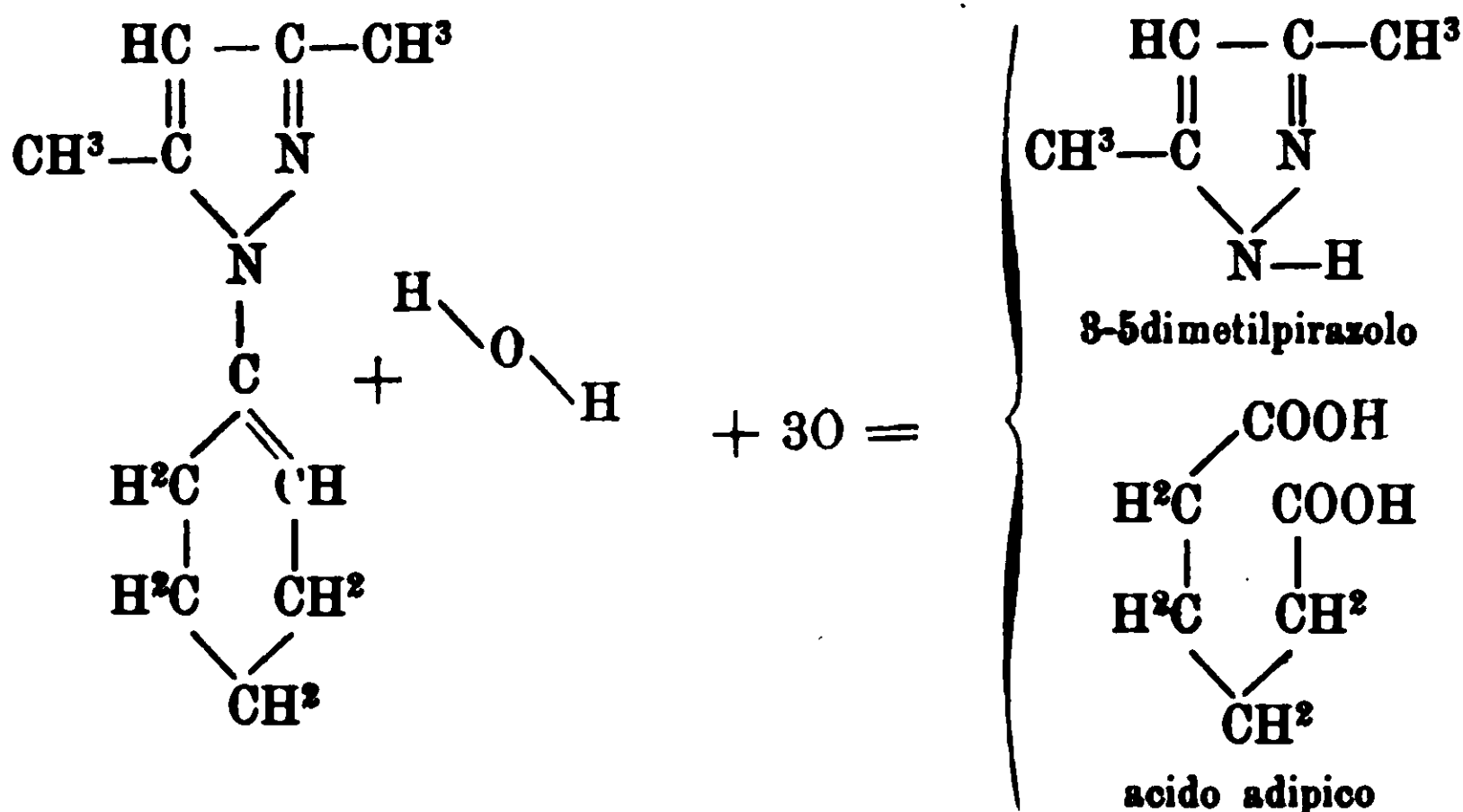
[2] E. Bamberger, Berl. Ber. T. XXI, p. 1121.

[3] Berl. Ber. T. XXII, p. 967.

[4] Liebig's Ann. T. CCXXXXV, p. 146.

[5] Liebig's Ann. T. CCLVIII, p. 47.

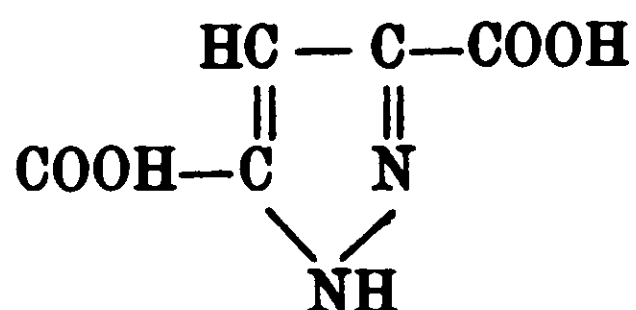
L'ossidazione avviene secondo il seguente schema:

```
   HC — C—CH³                              HC — C—CH³
    ||   ||                                 ||   ||
CH³—C    N                              CH³—C    N
     \  /                                    \  /
      N        H                              N—H
      |         \                       3-5dimetilpirazolo
      C    +     O                             ,COOH
     / \\         \                           /
  H²C   CH          H    + 3O =           H²C   COOH
   |     |                                  |     |
  H²C   CH²                               H²C   CH²
     \  /                                    \  /
     CH²                                     CH²
                                         acido adipico
```

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcuni nuovi composti pirazolici; nota di G. MARCHETTI.

(*Giunta il 23 luglio 1892*).

Nella nota presentata all'Accademia nella seduta del 22 novembre 1891 diceva come per l'azione dell'idrogeno nascente svolto dal sodio ed alcool sul fenil3-5dimetilpirazolo, avendo ottenuto il dimetilpirazolo, avevo tentata l'ossidazione di questo con permanganato di potassio, allo scopo di ottenere l'acido bicarbopirazolico della formula:

```
        HC — C—COOH
         ||   ||
COOH—C    N
          \  /
          NH
```

il quale per l'azione del calore doveva perdere due molecole di anidride carbonica, per dare il pirazolo libero. Riferivo allora di avere ottenuto coll'ossidazione un acido cristallino, che però all'analisi non mi aveva dato risultati soddisfacenti.

Ho ripreso lo studio dell' ossidazione del dimetilpirazolo ed ho constatato, che il composto cristallino, che aveva ottenuto, è il miscuglio di due acidi, l'acido 3-5dicarbopirazolico e l'acido metilcarbopirazolico.

Questi acidi per il riscaldamento perdono anidride carbonica per trasformarsi rispettivamente in pirazolo ed in metilpirazolo.

Il dimetilpirazolo ottenuto dall' idrogenazione del 1fenil3-5dimetilpirazolo col metodo indicato nella nota suddetta, liberato per filtrazione alla pompa dal 1tetraidrofenil3-5dimetilpirazolo che contemporaneamente si forma, lo sottoposi alla distillazione prendendo la porzione che distillava tra i 218^0 e 220^0. Ne ho compiuta l'ossidazione in soluzione acquosa leggermente alcalinizzata con soda colla quantità di permanganato potassico calcolata per ossidare i due metili. Sciogliėvo 5 gr. di dimetilpirazolo in 200 gr. di acqua, scaldavo a circa 90^0 a bagno maria ed aggiungevo il permanganato di potassio polverizzato a piccole dosi. Dopo 48 ore circa di riscaldamento tutto il permanganato ha reagito e il liquido alcalino, filtrato e concentrato a piccolo volume, dette per l'aggiunta di acido cloridrico un precipitato fioccoso, che separai per filtrazione. Questo è costituito quasi completamente da acido dicarbopirazolico. Dalle acque filtrate l' etere estrae l' acido metilcarbopirazolico.

Da 30 gr. di dimetilpirazolo da cui son partito, ho ottenuto 15 gr. di acido dicarbopirazolico greggio e con acqua di cristallizzazione e 10 gr. di acido metilcarbopirazolico; si formano lievi quantità di acido ossalico e piccola parte del dimetilpirazolo rimane inalterato.

Acido 3-5dicarbopirazolico $C^3H(COOH)^2N^2H + H^2O$.

Per depurare l'acido greggio, fioccoso, precipitato per la scomposizione del suo sale potassico con acido cloridrico, si trasforma in sale baritico. Si scioglie l' acido a caldo nell' acqua e se ne fa il sale ammonico saturandolo con ammoniaca. Si bolle per scacciare l' eccesso di questa e si precipita con cloruro di bario. Si forma un precipitato bianco, cristallino, che si depone subito in fondo al recipiente e che raccolto su filtro, lavato con acqua e seccato all'aria, dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2785 riscaldati sopra 180^0 perdettero gr. 0,0172 di acqua;
Gr. 0,4136 " " " " " 0,0252 "

	trovato	calcolato per $C^3H(COO)^2BaN^2H \cdot H^2O$
H^2O	6,20—6,09	5,82

Gr. 0,2601 di sale seccato a 200^0 lasciarono per calcinazione gr. 0,1753 di carbonato di bario.
Gr. 0,3884 ne lasciarono gr. 0,2621.

	trovato	calcolato per $C^3H(COO)^2BaN^2H$
Ba	46,86—46,93	47,07

Questo sale contiene una molecola d' acqua di cristallizzazione, che non perde nel vuoto e che incomincia a perdere riscaldandolo a 120^0 per finire sopra 180^0; è pochissimo solubile nell'acqua, anche a caldo. Per riscaldamento in tubo di vetro si scompone dando appena tracce di pirazolo con forte odore di ammoniaca ed acido cianidrico.

Sospendendo il sale di bario nell' acqua e scomponendolo colla quantità calcolata di acido solforico e bollendo, dopo filtrazione a caldo cristallizza pel raffreddamento l' acido in bellissimi cristalli aghiformi raggruppati a ciuffi.

Contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione, che non perde nel vuoto, ma per riscaldamento a 120^0

Per l'analisi venne ricristallizzato dall'acqua :

Gr. 0,6130 di sostanza seccata all'aria perdettero a 120^0 gr. 0,0632 di acqua.

	trovato	calcolato per $C^3H(COOH)N^2H \cdot H^2O$
H^2O	10,34	10,34

L'acido seccato a 120^0 ha dato all'analisi :

Gr. 0,3358 dettero gr. 0,4767 di CO^2 e gr. 0,0875 di H^2O.
Gr. 0,1835 dettero cc. 27,6 di azoto a 9^0 e 755,5 mm. di pressione a 0^0.

	trovato	calcolato
C	38,71	38,46
H	2,86	2,56
N	17,96	17,95

È solubile nell' acqua fredda, assai più nella calda, da cui cristallizza in aghi lunghi e fini. È pochissimo solubile nell' alcool e nell'etere. Fonde a 180° e perdendo anidride carbonica si trasforma in pirazolo. La sua soluzione acquosa ha reazione fortemente acida.

Pirazolo $C^3H^3N^2H$.

Se si riscalda in palloncino da distillazione l' acido dicarbopirazolico alla temperatura di fusione in bagno di lega, avendo l' avvertenza di mantenere la temperatura del bagno a circa 280°, il liquido entra in ebollizione tumultuosa per anidride carbonica che si svolge e incomincia a distillare il pirazolo sotto forma di un olio leggermente giallognolo, che pel raffreddamento solidifica nel recipiente collettore. La rendita è quasi teorica, rimanendo nel palloncino appena un leggero residuo bruno cristallino. Per purificarlo si sottopose ad una nuova distillazione e così si ha perfettamente incoloro. Seccato sul cloruro di calcio dette all' analisi d'azoto il seguente risultato :

Gr. 0,1477 dettero cc. 51,5 di azoto a 8°,8 ed alla pressione di 745,4 mm. a 0°.

	trovato	calcolato
N	41,14	41,17

Tutte le sue proprietà corrispondono a quelle osservate di già da Buchner (1) e da Balbiano (2); fonde tra 69-70°, bolle a 186-188° (termometro immerso nel vapore) ed ha l' odore piridinico. È solubilissimo nell' acqua, alcool, ed etere. La sua soluzione acquosa precipita con cloruro mercurico e colla soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

Picrato. — La sua soluzione eterea, trattata con altra soluzione eterea di acido picrico, dette un precipitato cristallino formato da piccoli aghi di picrato di pirazolo, che raccolto, lavato con etere e seccato sull'acido solforico, dette all'analisi di azoto il seguente risultato :

(1) Berl. Ber. T. XXII, p. 2165.
(2) Gazz. chim., vol. XX, 459.

Gr. 0,1355 dettero cc. 27 di azoto a 9° ed alla pressione di 750 mm. a 0°.

	trovato	calcolato per $C^3H^3N^2H$, $C^6H^2(NO^2)^3OH$
N	23,63	23,57

Il punto di fusione pure 159-160° corrisponde con quello già trovato dagli autori sovracitati pel picrato di pirazolo.

Acido metilcarbopirazolico $C^3H(CH^3)(COOH)N^2H$.

Le acque concentrate che contengono i prodotti dell'ossidazione, acidificate con acido cloridrico e filtrate per eliminare l' acido dicarbopirazolico precipitato , vengono estratto ripetutamente con etere. Per svaporamento di questo rimane come residuo una sostanza bianca, che è l'acido metilcarbopirazolico impuro. Per purificarlo si scioglie in acqua a caldo e si satura con latte di calce. Si fa bollire mentre vi si fa passare una corrente di anidride carbonica, e quando il liquido non reagisce più alcalino, si filtra a caldo. Per il raffreddamento cristallizza il sale di calcio in aghi o prismi trasparenti. Disseccato all'aria contiene tre molecole di acqua di cristallizzazione, che perde lentamente nel vuoto.

All'analisi ha dato :

Gr. 0,3033 di sale seccato all'aria perdettero, per riscaldamento a 120°, gr. 0,0482 di acqua.

Gr. 0,2013 ne perdettero gr. 0,0317.

	trovato	calcolato $[C^3H(CH^3)N^2HCOO]^2Ca . 3H^2O$
H^2O	15,88—15,74	15,69

Gr. 0,2551 di sale secco lasciarono per calcinazione un residuo di gr. 0,0497 di CaO.

Gr. 0,1696 ne lasciarono gr. 0,0328.

	trovato	calcolato
Ca	13,91—13,75	13,79

Anche questo sale per riscaldamento dà tracce di metilpirazole libero e odore di ammoniaca ed acido cianidrico.

Per avere l'acido libero si scompone colla quantità calcolata di

acido solforico il sale di calcio sciolto nell' acqua a caldo. Vi si aggiunge lo stesso volume di alcool per precipitare tutto il solfato di calcio formatosi e si filtra. Concentrando il liquido, per raffreddamento cristallizza l'acido libero sotto forma di piccoli mammelloni. Ricristallizzato dall' acqua presenta lo stesso aspetto ed è sempre leggerissimamente giallognolo. Scaldato a 100^0 dette all'analisi i seguenti risultati :

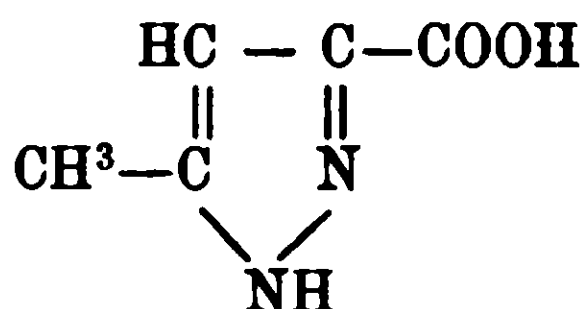
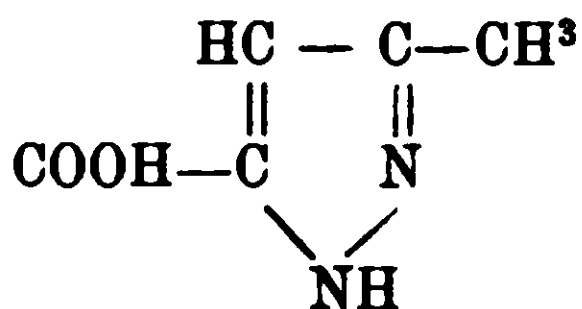
Gr. 0,2796 di sostanza dettero gr. 0,4859 di anidride carbonica e gr. 0,1274 di acqua.

Gr. 0,1622 di sostanza dettero cc. 30,6 di azoto a 10^0 ed alla pressione di 756,3 mm. a 0^0.

	trovato	calcolato per $C^3H(CH^3)(COOH)N^2H$
C	47,39	47,62
H	5,04	4,76
N	22,37	22,22

Non contiene acqua di cristallizzazione, è poco solubile nell'acqua fredda, molto nella calda, poco solubile nell'etere e nell'alcool. Fonde tra 235-236^0 e persistendo col riscaldamento a questa temperatura, incomincia a perdere anidride carbonica per trasformarsi nel metilpirazolo. La sua soluzione acquosa ha forte reazione acida alle carte di tornasole.

Sulla posizione reciproca che occupano il metile e il carbossile nella molecola, nulla si può dire, non avendosi prove per dimostrare quale dei due metili sia più facilmente ossidabile. Quest'acido ha quindi una di queste due formule :

```
         HC — C—CH³              HC — C—COOH
         ||   ||                 ||   ||
   COOH—C     N            CH³—C      N
          \  /                    \  /
           NH                      NH
```

Lo stesso si dica del metilpirazolo che da quest' acido deriva, in cui il metile può occupare o il posto 3 o il posto 5.

Metilpirazolo $C^3H^2(CH^3)N^2H$.

Riscaldando in palloncino da distillazione l' acido sopradescritto

alla temperatura di fusione a bagno di lega, badando di non superare questa temperatura, il liquido entra in viva ebollizione per l'anidride carbonica che si svolge, e distilla lentamente il metilpirazolo sotto forma di un olio giallo che ridistillato si presenta perfettamente incoloro. Anche in questo caso la rendita è quasi teorica avendosi circa il 90 % del calcolato.

Un'analisi di azoto ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,1421 di sostanza dettero cc. 41,3 di azoto a 10° ed alla pressione di 749,2 mm. a 0°.

	trovato	calcolato per $C^3H^2(CH^3)N^2H$
N	34,20	34,14

Si presenta come un liquido denso, incoloro, che bolle alla temperatura di 200°, alla pressione di 747,5 mm. a 0°. Neppure a —16° solidifica, ma diventa più denso e poco scorrevole. È solubilissimo in tutti i solventi e la sua soluzione acquosa precipita con cloruro mercurico e con nitrato d'argento ammoniacale.

Cloroplatinato. — Se alla soluzione cloridrica e concentrata di metilpirazolo si aggiunge cloruro di platino, specialmente per lo sfregamento delle pareti del recipiente con una bacchetta di vetro, si deposita una polvere cristallina di cloroplatinato, che disseccato all'aria perde nel vuoto due molecole di acqua di cristallizzazione:

Gr. 0,3533 di sostanza perdettero nel vuoto gr. 0,0201 d'acqua.

	trovato	calcolato per $[C^3H^2(CH^3)N^2HClH]^2PtCl^4.2H^2O$
H^2O	5,80	5,94

Gr. 0,3328 di sale secco lasciarono per calcinazione gr. 0,1126 di platino.

	trovato	calcolato per $[C^3H^2(CH^3)N^2HClH]^2PtCl^4$
Pt	33,84	33,89

Questo cloroplatinato è molto solubile in acqua e fonde scomponendosi a 181°.

Ho pure su questo cloroplatinato studiata l'azione del calore,

per vedere se eliminava quattro molecole di acido cloridrico, per trasformarsi nel composto platino-pirazolico, come fa il cloroplatinato di pirazolo.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

Gr. 0,6518 perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0388 d'acqua, quindi

	trovato	calcolato
H^2O	5,95	5,94

I residuali gr. 0,613 di sale secco vennero riscaldati in una stufa di V. Meyer alle seguenti temperature:

Durata del riscaldamento	Temperatura	Perdita di peso	Percentuale di perdita
ore 16	144-145^0	0,0836	13,6
„ 16	195-200^0	0,1030	16,8
„ 8	230^0	0,1532	24,9
„ 2	235^0	0,1568	25,57

La perdita totale fu adunque:

	trovato	calcolato per $[C^3H^2(CH^3)N^2HClH]^2PtCl^4$
4HCl	25,57	25,48

La massa riscaldata era colorata in bruno-rossiccio e dette una polvere color mattone. Si trattò con alcool assoluto bollente e la soluzione alcoolica filtrata lasciò all'evaporazione una piccola quantità di sostanza giallo-chiara, che all'analisi dette il risultato seguente:

Gr. 0,0721 di sostanza seccata a 140^0 diedero gr. 0,031 di platino, quindi in 100 parti:

$$Pt = 42,99$$

Ora se si calcola per un composto che derivi dal cloroplatinato meno quattro di acido cloridrico si ha:

$$[C^3H(CH^3)N^2H]^2PtCl^2; \quad Pt = 45,47.$$

Calcolando per un composto meno due di acido cloridrico:

$$[C^3H^2(CH^3)N^2H]^2PtCl^4; \quad Pt = 38,83.$$

Il residuo del trattamento con alcool è una polvere color mattone, che disseccata a 150° dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2104 di sostanza dettero gr. 0,0968 di platino, e in 100 parti:

$$Pt = 46,00$$

Questa porzione di composto platino-pirazolico non conteneva platino libero; infatti riscaldato con acqua regia diluita non diede neppur tracce di cloruro platinico.

La reazione principale quindi pare sia avvenuta anche in questo caso con eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico dal cloroplatinato; però non è la sola reazione che succede, ma per elevazione di temperatura pare si formi il composto più ricco in cloro paragonabile ai composti di Anderson della serie piridica, ed a questo proposito il prof. Balbiano mi comunica che ha ottenuto dal pirazolo libero e dal 3-5dimetilpirazolo composti corrispondenti.

Picrato. — Se alla soluzione eterea di metilpirazolo si aggiunge una soluzione eterea di acido picrico, si ha un precipitato cristallino formato da piccoli aghi di picrato di metilpirazolo. Seccato sull'acido solforico dette all'analisi d'azoto:

Gr. 0,1527 di sostanza dettero cc. 29 di azoto a 10° ed alla pressione di 758,6 mm. a 0°.

	trovato	calcolato per $C^3H^2(CH^3)N^2H . C^6H^2(NO^2)^3OH$
N	22,61	22,50

È solubilissimo nell'acqua e fonde a 142°.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sull' idrogenazione dell' 1fenil4metil5etilpirazolo e dell' 1fenil3-5dimetilpirazolo;

nota di G. MARCHETTI.

(*Giunta il 23 luglio 1892*).

Le idrogenazioni mediante il sodio e l'alcool dei pirazoli N sostituiti, oltre ad originare il composto pirazolinico, danno pure le basi trimetileniche sostituite (1), sciogliendosi in questo caso il legame tra i due atomi di azoto e formandosi composti a catena aperta. Questa reazione venne finora tentata soltanto sui pirazoli e pirazolini N sostituiti, e non si sa, se anche sui pirazoli nei quali l' idrogeno metinico è sostituito da radicali alchilici, l' idrogeno agisca nello stesso modo. Per riempire tale lacuna e per studiare le basi che in tal modo si possono ottenere, studio che presenta anche un interesse speciale per la storia delle diammine, dietro invito del prof. Balbiano, ho intrapresa la ricerca sui due pirazoli N e C sostituiti sopraindicati.

1fenil4metil5etilpirazolo.

Questo composto venne preparato trattando la propionilpropionaldeide colla fenilidrazina. Il prodotto sottoposto all'idrogenazione distillava alla temperatura di 282° a 284° (2). L' idrogenazione si compie sciogliendo 25 gr. di pirazolo in 20 pesi di alcool assoluto, ed alla soluzione in piena ebollizione aggiungendo poco alla volta 50 gr. di sodio tagliato a piccoli pezzi. Si diluisce la soluzione alcoolica con acqua, si distilla la maggior parte dell' alcool e il residuo si estrae con etere. La soluzione eterea lavata con acqua viene poi agitata con soluzione acquosa di acido ossalico. Si separa e si lava. L'etere tiene disciolto il pirazolo e il pirazolino formatosi nella reazione, i quali ricuperati si distillano e si sottopongono di nuovo all'idrogenazione. Il rendimento in base è molto scarso, nè si aumenta servendosi dell'alcool amilico come solvente. Ripetendo 10 volte coll'istessa quantità di pirazolo l'operazione descritta

(1) Ren. Mem. R. Acc. Lincei 1888 e Gazz. chim. vol. XVIII, 354.
(2) Berl. Ber. T. XXII, p. 3279.

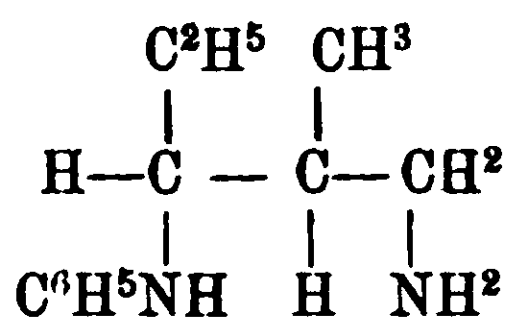
e concentrando nelle acque ossaliche tutta la base prodottasi, si riesce ad avere per l'alcalizzazione di queste e successiva estrazione con etere 4 grammi di un olio bruno. Distillato nel vuoto non presenta un punto di ebollizione costante, perchè assorbe con grande avidità l'anidride carbonica dell'aria, dando pure un composto liquido. Distilla tra 130° e 160°. Il prodotto della distillazione è un olio quasi incoloro, che all'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,2795 di sostanza dettero gr. 0,7604 di CO^2 e gr. 0,2534 di H^2O.

Quindi per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3H^4CH^3C^2H^5NH^2NHC^6H^5$
C	74,20	75
H	10,06	10,41

Evidentemente conteneva tracce di carbonato; tuttavia l'analisi dimostra che la base ottenuta è la metiletiltrimetilenfenildiammina alla quale, risultando dal 1fenil4metil5etilpirazolo, spetta la costituzione seguente:

```
     C²H⁵  CH³
      |     |
  H—C  —  C—CH²
      |     |   |
 C⁶H⁵NH   H  NH²
```

Questa base è un liquido leggermente giallognolo, di odore virose nauseante, quasi insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. Dà col cloroformio e potassa la reazione delle ammine primarie, caratterizzata dall'odore speciale della carbilammina che si forma. Non dà sali cristallizzabili cogli acidi solforico, picrico, urico, succinico. Perfino l'ossalato, che si ottiene in piccoli cristalli quando alla soluzione della base nell'etere secco si aggiunge una soluzione di acido ossalico nell'alcool assoluto, non si può filtrare, perchè l'umidità atmosferica lo scioglie imbrunendolo. La soluzione cloridrica della base riduce a freddo il cloruro di platino ed il cloruro d'oro.

Anche il composto benzoilico preparato col metodo di Baumann

e Udränszky [1] non condusse a buoni risultati. Si ottiene una massa bruna vischiosa che per lungo soggiorno nell' essiccatore sull'acido solforico non cristallizza. Sottoposta alla distillazione nel vuoto, si decompone in un olio ed in una sostanza cristallina che non presenta la composizione del derivato benzoilico.

La base si combina col solfuro di carbonio. Si sospende nell'acqua e si agita con solfuro di carbonio, si scaccia l' eccesso di questo a bagnomaria, indi si aggiunge alcool fino ad avere una soluzione limpida a caldo e si lascia raffreddare lentamente. Col raffreddamento si depone il nuovo composto in aghetti raggruppati a sfera.

La determinazione del carbonio e dell' idrogeno porta ad ammettere che il composto sia il metiletiltrimetilenanilsolfocarbammato di metiletiltrimetilenfenildiammina, quantunque i risultati analitici non sieno perfetti.

Gr. 0,1442 di sostanza dettero gr. 0,3498 di CO^2 e gr. 0,1105 di H^2O.

Da cui:

	trovato	calcolato per $CS\begin{cases}NH[C^3H^4(CH^3)(C^2H^5)NHC^6H^5 \\ SHNH^2[C^3H^4(CH^3)(C^2H^5)NHC^6H^5\end{cases}$
C	66,18	65,21
H	8,52	8,69

Questo sale riscaldato in tubicino di vetro si scompone imbrunendo tra 167° e 170°.

1fenil3-5dimetilpirazolo.

Questo composto venne preparato secondo le indicazioni di L. Knorr [2] partendo dall'acetilacetone. Bolle alla temperatura di 272° ed una determinazione di azoto dette 15,93 %; teorico 16,18. È una base non tanto debole perchè si discioglie negli acidi diluiti. L'acido solforico diluito 1 a 3 lo discioglie immediatamente e diluendo anche grandemente la soluzione non si separa il pira-

(1) Berl. Ber. T. XXI, 2744, 2938.
(2) Berl. Ber. T. XX, 1104.

zolo. Dalla soluzione nell'acido cloridrico diluito si può avere cristallizzato il cloridrato, che si ridiscioglie inalterato nell' acqua. Così pure una soluzione diluita di acido ossalico discioglie il 1fenil3-5dimetilpirazolo. Se però le soluzioni solforiche od ossaliche si agitano con etere, questo estrae quasi tutto il pirazolo dalla soluzione. Ciò dimostra che i sali di pirazolo, i quali non sono dissociabili per mezzo dell'acqua, lo divengono in presenza di etere. Questa proprietà non si accorda con quanto scrisse Knorr " si scioglie negli acidi forti e viene di nuovo precipitato dall'acqua ". Non ho nessun dubbio sulla purezza del composto, perchè oltre all' analisi sopra citata, lo stesso servì al prof. Balbiano per la preparazione del cloroplatinato che adoperò per lo studio dell'azione del calore.

L'idrogenazione di questo pirazolo conduce ad un risultato inaspettato, alla sostituzione cioè del gruppo fenilico unito all' azoto con uno di H. Le proporzioni di pirazolo, alcool e sodio usate per la idrogenazione, sono come quelle adoperate nel caso antecedente, così pure le condizioni di temperatura. Si diluisce con acqua la massa, si distilla l'alcool a bagnomaria e si estrae con etere. Questo, lavato con acqua, si agita con soluzione acquosa di acido ossalico di media concentrazione. L' etere tiene disciolto il pirazolo e un po' di pirazolino che si può riconoscere dalla reazione cogli ossidanti, e questi si ricuperano per le successive idrogenazioni. Alla soluzione ossalica si aggiunge un eccesso di potassa, si estrae con etere e si distilla. Rimane come residuo una sostanza ben cristallizzata in lamine a foglia di felce, bagnate da un liquido oléoso. La separazione della massa solida dall'olio si fa riscaldando il tutto con acqua in un cilindro alto e stretto; l' olio insolubile galleggia, mentre la sostanza cristallizzata si discioglie. Si decanta il liquido limpido e caldo per mezzo di una pipetta e pel raffreddamento cristallizzano belle lamine bianchissime. La rendita è piccola: in una preparazione si trasforma circa il 10 $^0/_0$ del pirazolo adoperato. L'olio che accompagna questo composto è il dimetilfenilpirazolo, che si era sciolto nell'acido ossalico, come si verificò dal punto d'ebollizione. Per depurare ulteriormente il composto cristallizzato, si converte in derivato argentico, che si ottiene trattando la sua soluzione acquosa con soluzione ammoniacale di nitrato d'argento. Si produce un precipitato bianco, caseoso, inso-

lubile nell' acqua anche se calda, stabile alla luce. Disseccato a 100° dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,183 di sostanza dettero gr. 0,0968 di Ag, quindi:

	trovato	calcolato per $C^5H^7N^2Ag$
Ag =	52,90	53,20

Il composto argentico vien decomposto con acido cloridrico e, filtrato il cloruro d' argento, si aggiunge potassa in eccesso e si estrae con etere. La soluzione eterea ben lavata deposita per svaporamento il composto puro, che all' analisi dette i seguenti risultati:

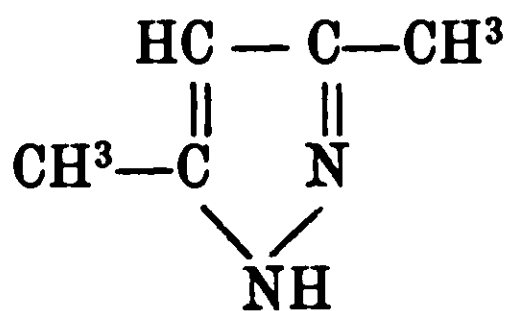
Gr. 0,1198 di sostanza dettero gr. 0,2748 di CO^2 e gr. 0,0935 di H^2O.

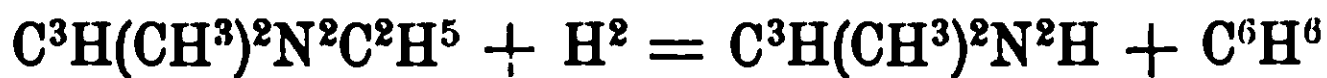
Gr. 0,1156 di sostanza dettero cc. 29,3 di azoto a 758 mm. e 17° = cc. 26,93 a 760 mm. e 0°.

Gr. 0,1207 di sostanza dettero cc. 30,5 di azoto a 759 mm. e 19°,4 = cc. 27,71 a 760 mm. e 0°.

	trovato			calcolato per $C^5H^8N^2$
C	62,43	—	—	62,50
H	8,67	—	—	8,33
N	—	29,22	28,83	29,17

Le analisi concordano colla composizione espressa dalla formula bruta $C^5H^8N^2$, che differisce dall'1fenil3-5dimetilpirazolo per C^6H^4, ossia per avere un H al posto del C^6H^5 quindi è il dimetilpirazolo:

```
        HC — C—CH³
        ||    ||
CH³—C    N
          \  /
           NH
```

L'idrogenazione dell' 1fenil3-5dimetilpirazolo va secondo l' equazione:

$$C^3H(CH^3)^2N^2C^2H^5 + H^2 = C^3H(CH^3)^2N^2H + C^6H^6$$

Per verificare l' andamento della reazione, ricercai la benzina, facendo l'idrogenazione in un pallone munito di refrigerante ascen-

dente per condensare il vapore d'alcool. Questo refrigerante era in comunicazione con un pallone munito di un altro refrigerante discendente, che metteva in un lungo tubo raffreddato nel ghiaccio, onde poter raccogliere le piccole quantità di benzina, che potevano essere trascinate dall'eccesso di H che si svolgeva: infine il gas attraversava una serie di bocce di lavaggio contenenti una alcool e altre due bromo sott'acqua. Il sodio si tenne per lungo tempo sotto etere anidro per liberarlo dalla nafta ed ogni pezzetto prima di introdurlo si premeva fortemente tra fogli di carta da filtro. Facendo la reazione con 40 gr. di dimetilfenilpirazolo, ottenni, per aggiunta di acqua alle prime porzioni distillate dell'alcool più di un centimetro cubico di benzina. Questa venne caratterizzata all'odore, dalla trasformazione in nitrobenzina con acido nitrico e dalla colorazione violacea prodotta dalla soluzione di cloruro di calce sull'anilina ottenuta per riduzione della nitrobenzina. Non si potè riscontrare nessuna sostanza gassosa assorbita dall' alcool o dal bromo.

Il 3-5dimetilpirazolo cristallizza in belle lamine bianche, che si raggruppano a foglia di felce, solubili discretamente nell' acqua fredda, molto di più nella calda, volatili col vapor d'acqua, solubili nell' alcool e nell' etere. Sublima già a 90°, fonde tra 106° e 107° e bolle a 218° alla pressione di 758,5 a 25°. Il punto d'ebollizione fu determinato coll'apparecchio di Siwoloboff. Ha un odore particolare che ricorda le basi piridiche. Non dà la reazione di Knorr dei pirazolini e la soluzione acquosa dà con cloruro mercurico un precipitato bianco come fa il pirazolo.

Il cloridrato cristallizza in belli aghi bianchi solubilissimi nell'acqua.

Il picrato si ottiene mescolando le soluzioni eteree di acido picrico e pirazolo sotto forma di aghetti gialli.

Cloroplatinato di 3-5dimetilpirazolo.

So si aggiunge alla soluzione acida per acido cloridrico del dimetilpirazolo dell'acido cloroplatinico e si concentra a bagnomaria, pel raffreddamento cristallizza il cloroplatinato. Si può avere cristallizzato in piccole lamine splendenti giallo-rosse, aggiungendo alla soluzione concentratissima un miscuglio di alcool ed etere. Colla

evaporazione spontanea della soluzione acquosa, si ha in bei cristalli tabulari della lunghezza di 2 a 3 mm.

All'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,6374 di sostanza disseccati all'aria perdettero sull'acido solforico gr. 0,0362 di H^2O.

Quindi per 100 parti:

	trovato	calcolato per $[C^3H(CH^3)^2N^2HHCl]^2PtCl^4 . 2H^2O$
H^2O	5,69	5,66

Gr. 0,1605 di sale secco lasciarono per calcinazione gr. 0,0508 di Pt.

trovato	caloolato
31,65	31,31

Il cloroplatinato secco riscaldato in tubo di vetro si scompone alla temperatura di circa 200°. Riscaldando gradatamente dalla temperatura di 180° a 200° per alcune ore fino a peso costante, elimina 4 molecole di acido cloridrico.

Difatti:

Gr. 0,2966 di sale anidro perdettero gr. 0,0707 di acido cloridrico.

Gr. 0,3904 di sostanza perdettero gr. 0,0954 di acido cloridrico.

	trovato	calcolato per $[C^3H(CH^3)^2N^2HHCl]^2PtCl^4—4HCl$
HCl =	23,85—24,43	24,28

Il composto platino-dimetilpirazolo è una polvere rosso-mattone, insolubile nell'acqua, che all'analisi dette i seguenti risultati:

Gr. 0,2503 di sostanza dettero gr. 0,1077 di Pt.

Gr. 0,2011 di sostanza dettero gr. 0,0849 di Pt.

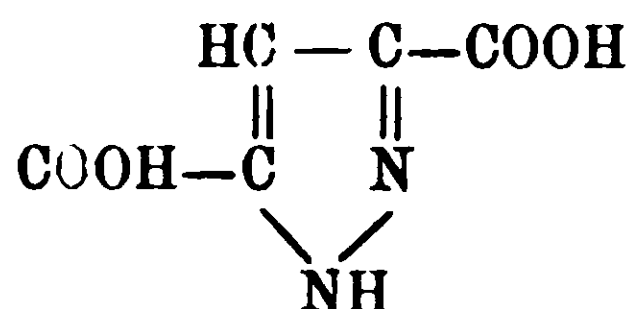
Ossia per 100 parti:

	trovato	calcolato per $[C^3H(CH^3)^2N^2]^2PtCl^2$
Pt	43,02—42,20	42,67

L'eliminazione di 4 di acido cloridrico e la formazione di un composto platinico insolubile è una reazione caratteristica dei cloroplatinati delle basi pirazoliche (1).

(1) Ren. Acc. Lincei, vol. VII, p. 26, 1891.

Ho tentato di ossidare il dimetilpirazolo col permanganato potassico allo scopo di avere il dicarboacido della formula :

```
          HC — C—COOH
          ||   ||
  COOH—C    N
          \  /
           NH
```

ed ho infatti ottenuto un composto bianco cristallizzato in piccoli mammelloni, che però pare un'anidride del dicarboacido. Studierò questo composto dal quale spero arrivare al pirazolo, e nello stesso tempo l'azione dell'idrogeno nascente, svolto dal sodio ed alcool, sopra l'1-3-5trifenilpirazolo, per vedere se l'idrogenazione procede nello stesso senso, il che dimostrebbe che è la posizione dei gruppi alchilici sostituiti che influisce sulla reazione, oppure se dà la trimetilendiammina sostituita.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sul comportamento crioscopico delle soluzioni acquose del cloruro cromico violetto e del cloruro cromico verde;

nota di G. MARCHETTI.

(Giunta il 23 luglio 1892).

Il 17 marzo 1892 fu presentato alla Società chimica russa un lavoro dello Speransky, *Sulla conducibilità elettrica e sul punto di congelamento delle soluzioni acquose di alcuni fluoruri.* Dal resoconto sommario della seduta, arrivato in Italia il 1° aprile corrente, apprendo che l'autore ha determinato, fra gli altri, il punto di congelamento delle soluzioni di fluoruro cromico verde, ed ha verificato che le soluzioni verdi di fluoruro e cloruro cromico conducono l'elettricità molto peggio di quelle violette.

Occupato da molto tempo a studiare le soluzioni violette e verdi di cloruro cromico ne ho già fatto lo studio crioscopico, di cui

credo opportuno pubblicare i risultaii prima che comparisca in disteso il lavoro dello Speransky.

Io mi sono preparato i due cloruri di cromo (violetto e verde) seguendo le indicazioni del Recoura [1] e gli ho ottenuti allo stato di perfetta purezza. Determinai in essi il cromo precipitandolo come idrato e pesandolo come sesquiossido; il cloro allo stato di cloruro d'argento, e l'acqua raccogliendo in un tubo a pomice solforica il vapore che si svolgeva riscaldando la sostanza con carbonato di soda ben secco:

I. gr. 0,5944 di cloruro verde dettero gr. 0.1714 di Cr^2O^3 e gr.9563 di AgCl.

II. gr. 0,2931 di cloruro verde dettero gr. 0,1220 di H^2O.

III. gr. 0,6124 di cloruro verde dettero gr. 0,1758 di Cr^2O^3 e gr. 0,9788 di AgCl.

IV. gr. 0,2626 di cloruro verde dettero gr. 0,1089 di H^2O.

V. gr. 0,5602 di cloruro violetto dettero gr. 0,1600 di Cr^2O^3 e gr. 0,8973 di AgCl.

Da questi dati si calcola:

		cloruro verde				cloruro violetto
		I.	II.	III.	IV.	V
2Cr = 105	19,66	19,78	—	19,C9	—	19,60
6Cl = 213	39,89	39,79	—	39,61	—	39,61
$12H^2O$ = 216	40,45	—	41,63	—	41,46	—
$Cr^2Cl^6 . 12H^2O$ = 534	100,00					

Dalle mie analisi si rileva che i due cloruri cromici cristallizzano con 12 molecole di acqua, come già trovò il Peligot, non con 13 come dice nella citata memoria il Recoura; il quale, del resto, non riporta le determinazioni fatte, nè descrive il modo con cui ha seccato il prodotto, limitandosi ad accennare soltanto di averlo tenuto *à l'abri de l'air humide.* Io ho essiccato i miei preparati tenendoli sotto una campana, in presenza di acido solforico concentrato, finchè il loro peso si manteneva costante. Si potrebbe osservare che per l'acqua ho trovato col cloruro verde dei valori che superano di 1 $^0/_0$ i calcolati; ma si deve riflettere che si tratta di sostanza oltremodo deliquescente e d'altra parte i valori per il

[1] Bull. Soc. chim. 1887. T. X, pag. 23.

cromo e per il cloro meritano tanta fiducia da consigliarci a respingere la formula $Cr^2Cl^6 . 13H^2O$, la quale esigerebbe Cr % 19,02, Cl % 38,59, H^2O % 42,39.

Dei due cloruri ho fatto le soluzioni acquose a diversa concontrazione, e di queste ho determinato il punto di congelamento col metodo di Beckmann. Trascrivo quì i risultati ottenuti, indicando con P il peso della sostanza (calcolata anidra) sciolto in 100 grammi di acqua, con C l'abbassamento del punto di congelamento, con $\frac{C}{P}$ il coefficiente di abbassamento e con T l'abbassamento molecolare, calcolato per Cr^2Cl^6 :

Cloruro violetto.

P	C	$\frac{C}{P}$	T
0,5765	0,240	0,4164	132,4
1,0509	0,415	0,3949	125,2
1,3163	0,520	0,3950	125,6
1,7768	0,705	0,3966	126,1
2,9688	1,195	0,4025	127,9
3,7939	1,610	0,4243	134,8
4,8604	2,100	0,4317	137,2
6,3320	2,930	0,4625	147,0
7,4321	3,560	0,4790	152,9

Cloruro verde.

P	C	$\frac{C}{P}$	T
0,5248	0,155	0,2953	93,7
1,0336	0,295	0,2854	90,7
1,5750	0,425	0,2698	85,7
1,7841	0,480	0,2695	85,5
2,5631	0,695	0,2710	86,1
3,4259	0,935	0,2729	86,7
4,8208	1,330	0,2759	87,7
6,1755	1,735	0,2809	89,3
8,5094	2,505	0,2944	93,6
9,4371	2,915	0,3088	98,1

Il fatto che salta subito agli occhi è che i coefficienti di abbassamento dei due cloruri non sono eguali; quello del cloruro violetto è assai maggiore di quello del cloruro verde. Di più i forti abbassamenti molecolari dei due cloruri accennano ad una dissociazione elettrolitica, oppure, come ad altri piacerà meglio, all'azione scomponente dell' acqua su di essi (dissociazione idrolitica). Ammettendo la prima, era prevedibile che l'abbassamento molecolare del cloruro violetto avrebbe dovuto esser maggiore di quello del cloruro verde, perchè *tutto* il cloro è precipitabile (è ione) col nitrato di argento dalla soluzione di cloruro violetto, ma soltanto *due terzi* dalla soluzione di cloruro verde. E se si fanno le differenze fra gli abbassamenti molecolari dei due cloruri (per concentrazioni all'incirca uguali) troviamo presso a poco, per la formula da me adottata, il valore di due elori jonici, corrispondente ad un terzo del cloro totale. Ammettendo la dissociazione idrolitica, si poteva prevedere per il cloruro violetto un coefficiente di abbassamento corrispondente a quello che danno gli altri cloruri della stessa forma p. es. quello di ferro. Ora è noto che il cloruro ferrico dà un coefficiente di abbassamento di 0,356, che si avvicina a quello del cloruro violetto (per concentrazioni di 1,04—2,96) ove si tenga conto che Fe = 56 e Cr = 52,5. È da osservarsi che il coefficiente di abbassamento calcolato per la formula Fe^2Cl^6 sarebbe sei volte più piccolo, ossia 0,0584 : e il Sabanjeff (1) ha appunto ottenuto questa cifra determinando il punto di congelamento delle soluzioni di idrato ferrico colloidale, contenenti quantità note di cloruro ferrico ed attribuendo a questo *tutto* l'abbassamento ottenuto. Da tali esperienze egli conclude che il cloruro ferrico presenta un comportamento crioscopico anomalo in soluzione acquosa, perchè si trova dissociato in acido cloridrico ed idrato ferrico; la presenza di un eccesso di questo, impedendo la dissociazione, fa ottenere valori normali. Anche ammettendo per i cloruri cromici tale dissociazione, si poteva prevedere che in quello verde il cloro non precipitabile dal nitrato di argento non avrebbe, con la stessa facilità dell' altro, reagito con l' idrogeno dell'acqua; e quindi il numero di molecole risultanti e producenti l'abbassamento sarebbe stato minore che per il cloruro violetto.

(1) Giornale della Società fisico-chimica russa XXI, 523.

Spero tornare fra breve sull'argomento per dimostrare, con fatti puramente chimici, che le esperienze crioscopiche ora descritte confermano brillantemente l'ipotesi di Arrhenius, e per esaminare più da vicino l'andamento del fenomeno come viene indicato dalle cifre surriferite; intanto mi limito ad osservare che, qualunque sia il modo di spiegarle, esse trovano riscontro nelle reazioni diverse che i due cloruri presentano : e, ove anche non si voglia dar loro (tenendo conto delle cause di errore inerenti al metodo, forse maggiori del solito nel caso in parola) un significato esattamente quantitativo, questo tal quale parallelismo mi sembra, avuto riguardo alle peculiarità delle due serie cromiche (verde e violetta), di un certo interesse.

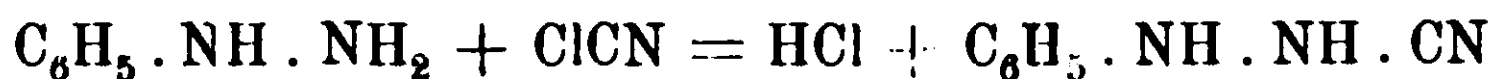
Roma. Laboratorio di Chimica della R. Università.

Fenilanilcianamide e β-difenilsemitiocarbazide;

di D. TIVOLI.

(*Giunta il 5 agosto 1892*).

Facendo agire il cloruro di cianogeno sulla fenilidrazina G. Pellizzari e D. Tivoli [1] ottennero l'*anilcianamide*

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + ClCN = HCl + C_6H_5 . NH . NH . CN$$

proponendosi in seguito di estendere questa reazione con altre idrazine. Perciò credetti interessante di studiare intanto la reazione fra il cloruro di cianogeno e un' idrazina secondaria, scegliendo all'uopo la difenilidrazina asimmetrica.

Il cloridrato di difenilidrazina veniva preparato in laboratorio col metodo di E. Fischer riducendo con zinco ed acido acetico la nitrosodifenilamina, e l'idrazina libera, assai pura, presentava un leggero colore ametista.

In una soluzione alquanto concentrata di difenilidrazina nell'etere

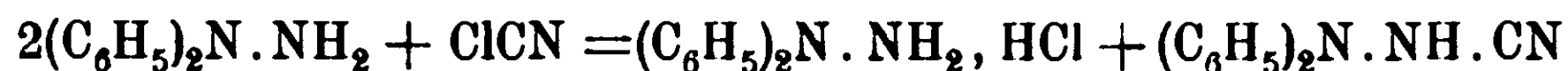
[1] Gazz. chim. XXII, pag. 226.

si fa gorgogliare il cloruro di cianogeno preparato col metodo di Drechsel [1] e si opera come nella preparazione dell' anilcianamide [2] facendolo sviluppare dalla soluzione acquosa scaldata a b. m. e purificandolo mediante due tubi ad U, l' uno riempito di cloruro di calcio e l'altro di trucioli di rame, per togliergli, oltre l'umidità, anche quelle traccio di cloro che potesse contenere.

Sul principio il cloruro di cianogeno non intorbida la soluzione eterea, ma dopo breve tempo si separa del cloridrato di difenilidrazina in cristallini leggermente azzurrognoli.

Man mano che il precipitato aumenta, conviene far passare il gas con rapidità sempre un po' maggiore, perchè tenendo così la massa in continuo movimento la precipitazione riesca più rapida e completa, e si seguita finchè la soluzione eterea non abbia fissato tanto cloruro di cianogeno da conservare ben pronunciato l'odore irritante del gas anche dopo molte ore.

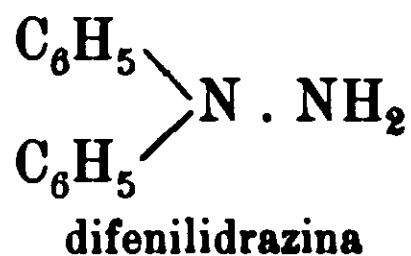
Sospeso il passaggio del gas e chiuso il pallone, si lascia in riposo la massa per qualche tempo, quindi si filtra lavando con etere. Rimane sul filtro il cloridrato di difenilidrazina in quantità corrispondente al calcolo, mentre metà della base è stata trasformata dal cloruro di cianogeno in una cianamide sostituita che rimane sciolta nell'etere.

$$2(C_6H_5)_2N.NH_2 + ClCN = (C_6H_5)_2N.NH_2, HCl + (C_6H_5)_2N.NH.CN$$

In questo modo la difenilidrazina viene trasformata in una sostanza che chiamerò *fenilanilcianamide.*

$$C_6H_5.NH.NH_2 \qquad C_6H_5.NH.NH.CN$$

fenilidrazina — anilcianamide

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\rangle N.NH_2 \qquad \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\rangle N.NH.CN$$

difenilidrazina — fenilanilcianamide

La fenilanilcianamide si ottiene allora riducendo a piccolo volume la soluzione eterea colla distillazione, c poi, versato il liquido

[1] Jonrn. für prakt. Chem. t. VIII, p. 327.

[2] P. e T., l. c.

in capsula, facendo svaporare rapidamente all' aria le ultime porzioni del solvente.

La base libera cristallizza subito ed ha un color bianco o leggermente incarnato. Si conserva inalterata all'aria per diverse ore e nel vuoto per un paio di giorni.

Dopo diventa violetta, poi nera e finisce col decomporsi completamente. Se si distilla invece l'etere sul b. m. fino a secchezza, anche a temperatura assai elevata, la sostanza quasi sempre si altera prontamente resinificandosi.

La fenilanilcianamide è insolubile nell' acqua, è solubilissima in alcool e in benzina, ma in questi solventi si altera dopo brevissimo tempo. Solo in etere anidro si conserva inalterata e da esso si può ottenere cristallizzata. Si scioglie assai bene nell'acido acetico. Gli altri acidi, anche se diluiti, e la potassa diluita la alterano; con quest'ultima si ottiene un liquido colorato in azzurro intenso.

La fenilanilcianamide fonde a 97°. Ottenuta per evaporazione rapida dell'etere è già pura e seccata nel vuoto sull'acido solforico dette all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,3290 di sostanza dettero gr. 0,8993 di CO_2 e gr. 0,1563 di H_2O.

II. gr. 0,3100 di sostanza dettero gr. 0,8490 di CO_2 e gr. 0,1492 di H_2O.

III. gr. 0,2637 di sostanza dettero 45 cc. di N a 20° e 764^{mm}, ossia 42,14 cc. a 0° e 760^{mm} corrisp. a gr. 0,05286 di azoto.

IV. gr. 0,2177 di sostanza dettero 38 cc. di N a 24° e 760^{mm}, ossia 34,9 cc. a 0° e 760^{mm} corrisp. a gr. 0,043778 di azoto.

E sopra 100 parti :

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$(C_6H_5)_2N . NH . CN$
C	74,55	74,69	—	—	74,64
H	5,27	5,34	—	—	5,26
N	—	—	20,04	20,10	20,10

Il peso molecolare della sostanza fu determinato col metodo di Raoult, in soluzione nell'acido acetico, adoperando un termometro Beckmann del Goetze di Lipsia, diviso in centesimi di grado.

$(C_6H_5)_2N . NH . CN$ p. mol. = 209

	Concentr.	Abbass.	Coeff. d'abbass.	P. mol.
I.	1,6520	0°,31	0,1876	207,88
II.	1,8041	0, 335	0,1857	210,01

Il cloridrato di fenilanilcianamide $(C_6H_5)_2N . NH . CN , 2HCl$ si può ottenere facendo passare una corrente di acido cloridrico secco nella soluzione eterea della base. Si formano aghettini minutissimi bianchi, i quali lavati a lungo con etere e disseccati nel vuoto prendono l'aspetto di una polvere bianca o bianco-grigiastra stabile all'aria. Disseccato nel vuoto sulla calce e acido solforico per due o tre giorni, cioè fino a peso costante, dotto all'analisi resultati esatti.

Determinando il cloro:

Gr. 0,2648 di sostanza dettero gr. 0,2672 di AgCl corrispondenti a gr. 0,06608 di cloro.

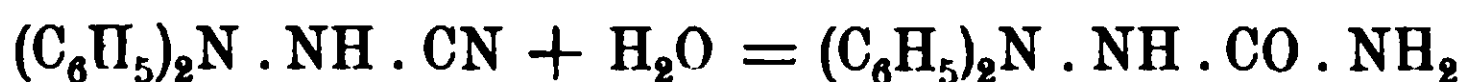
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $(C_6H_5)_2N.NH.CN , 2HCl$
Cl =	24,95	25,10

Questo cloridrato è solubilissimo in alcool anche freddo. È insolubile in etere, pochissimo solubile iu ligroina in cloroformio e in benzina. Fonde a 162°. Come per l'anilcianamide, nemmeno questo sale si combina coi cloruri di platino e di oro, ma riduce invece il metallo.

Il solfato di rame in soluzione diluita produce una magnifica colorazione rossa che dopo qualche minuto passa al violetto. Questa sostanza non riduce la soluzione cupo-alcalima del Fehling; riduce il nitrato d'argento ammoniacale.

Neil' acqua il cloridrato di fenilanilcianamide si scioglie assai facilmente ma subito dopo si separa una sostanza cristallizzata la quale non contiene più acido cloridrico. Speravo in tal modo di ottenere la *difenilsemicarbazide asimmetrica* per una reazione simile a quella che avviene per azione dell'acqua sull'anilcianamide:

$$(C_6H_5)_2N . NH . CN + H_2O = (C_6H_5)_2N . NH . CO . NH_2$$

ma il prodotto ottenuto si mostrò invece essere nient'altro che la

fenilanilcianamide libera. L'azione quindi dell' acqua sopra questo cloridrato si limita soltanto ad una semplice dissociazione. Anzi questo modo di ottenere la baso libera dal suo cloridrato costituisce un buon metodo di preparazione della sostanza stessa, potendosi così avere ad uno stato di purezza maggiore e quindi meno facilmente alterabile.

Per avere la fenilanilcianamide dal suo cloridrato si polverizza finamente questo sale, lo si impasta da prima con poca acqua, e agitando continuamente la massa, vi si aggiunge altr' acqua. Il cloridrato si scioglie ma immediatamente precipita la base in forma di fiocchetti bianchi. Questi si raccolgono su filtro, si lavano con acqua e si pongono a seccare nel vuoto sopra acido solforico e potassa.

La fenilanilcianamide apparisce allora come una polvere fusibile a 97° che si conserva abbastanza a lungo, anche all'aria, bianchissima e inalterata.

I. gr. 0,2361 di sostanza seccata nel vuoto dettero gr. 0,6457 di CO_2 e gr. 0,1200 di H_2O.

II. gr. 0,2985 di sostanza seccata nel vuoto svolsero 52 cc. di N a 24° e 760^{mm}, ossia 47,8 cc. di N a 0° e 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,059923.

E sopra cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_6H_5)_2N . NH . CN$
C	74,58	74,64
H	5,64	5,26
N	20,08	20,10

Provai a trattare la fenilanilcianamide con acqua alcalina o con acqua cloridrica, ma nè a freddo nè a caldo questa cianamide sostituita prese la molecola d' acqua richiesta per passare nella relativa urea sostituita.

Tentai di far agire anche l' ammoniaca sulla fenilanilcianamide per vedere d'ottenere la

fenilanilguanidina $(C_6H_5)_2N . NH . CNH . NH_2$ e perciò trattai con ammoniaca alcoolica la soluzione alcoolica del cloridrato. La soluzione si colora subito fortemente, mentre si depone il cloruro arumonico ma, filtrato questo, dal liquido che rimane non si ritira che della materia resinosa.

Il picrato di fenilanilcianamide $(C_6H_5)_2N . NH . CN . C_6H_3O(NO_2)_3$ si ottiene aggiungendo ad una soluzione eterea della base libera la quantità circa equimolecolare di acido picrico puro sciolto nell'etere. Il liquido assume subito una tinta rosso-scura per la formazione del sale che, a poco a poco, si depone in gruppi di cristallini di forma mammellonare oppure anche in cristalli isolati discretamente grandi e molto regolari. Distillata a b. m. porzione dell'etere per raccogliere maggior quantità di picrato, questo viene fatto cristallizzare due o tre volte dall'alcool, o da alcool e benzina, e allora si ottiene del tutto puro. Il picrato ottenuto prima dall'alcool e poi dalla benzina forma cristalli assai belli ed anche voluminosi; cristallizzato da un miscuglio di benzina ed alcool forma degli aggregati raggiati di cristalli lunghi ed esili assai splendenti. I cristalli ben puri hanno un bellissimo colore di granato e fondono decomponendosi a 172°. Questo picrato è solubilissimo in benzina specialmente a caldo, non molto solubile nell'alcool bollente e poco nel freddo; pochissimo solubile nell' etere e quasi insolubile nell' acqua. Scaldato sulla lamina di platino fonde e si decompone con gran violenza lasciando un voluminoso residuo di carbone.

All'analisi:

I. gr. 0,3504 di sostanza seccata a 100° dettero gr. 0,6700 di CO_2 e gr. 0,1035 di H_2O.

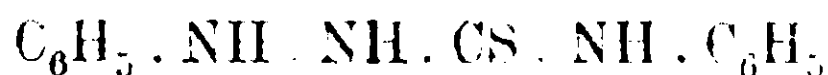
II. gr. 0,1987 di sostanza seccata a 100° diedero 32,7 cc. di N a 22° e 763^{mm}, ossia 30,37 di N a 0° e 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,038096 di azoto.

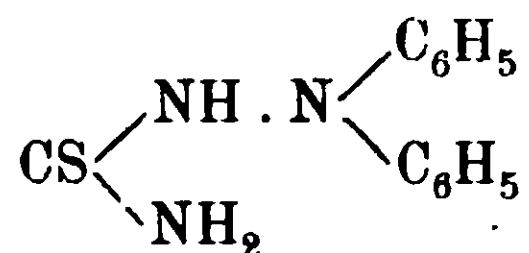
E per cento parti:

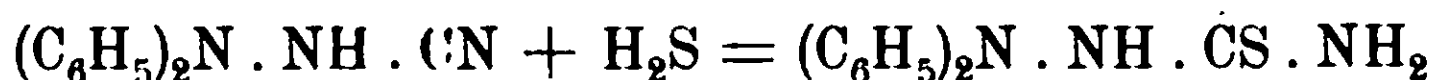
	trovato	calcolato per $(C_6H_5)_2N . NH . CN . C_6H_3O(NO_2)_3$
C	52,15	52,05
H	3,28	3,20
N	19,17	19,17

β-*Difenilsemitiocarbazide*
(*difenilidrazinsolfurea asimmetrica*).

Essendo nota la α-difenilsemitiocarbazide (simmetrica)

$$C_6H_5 . NH . NH . CS . NH . C_6H_5$$

ottenuta da Fischer facendo reagire la fenilidrazina sopra il solfocianato di fenile (1) ho creduto interessante di tentare la preparazione della corrispondente semitiocarbazide asimmetrica

$$CS\begin{cases} NH \,.\, N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ NH_2 \end{cases}$$

che si sarebbe dovuta ottenere dall'azione del solfidrato ammonico sulla fenilanilcianamide :

$$(C_6H_5)_2N \,.\, NH \,.\, CN + H_2S = (C_6H_5)_2N \,.\, NH \,.\, CS \,.\, NH_2$$

Infatti ad una soluzione alcoolica del cloridrato di fenilanilcianamide posta in palloncino mantenuto nell' acqua fredda, aggiunsi a piccole porzioni del solfidrato ammonico, avendo cura di evitare il riscaldamento. Da principio il liquido s'intorbida, ma subito dopo si ottiene una soluzione limpida leggermente giallognola, dalla quale in breve tempo si depongono dei bei cristallini trasparentissimi e senza colore, i quali dopo due o tre cristallizzazioni dall'alcool si hanno ad uno stato di perfetta purezza.

I resultati dell' analisi confermarono che si aveva così la β-*difenilsemitiocarbazide*.

I. gr. 0,1967 di sostanza dottero gr. 0,4650 di CO_2 e gr. 0,0972 di H_2O.

II. gr. 0,2530 di sostanza dettero gr. 0,5938 di CO_2 e gr. 0,1264 di H_2O.

III. gr. 0,1992 di sostanza dettero 30 cc. di N a 23° e 760^{mm}, ossia 27,6 cc. a 0° e 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,034621 di azoto.

IV. gr. 0,3354 di sostanza diedero gr. 0,3208 di $BaSO_4$ corrispondenti a gr. 0,044 di solfo.

Cioè per cento parti :

(1) Annalen **190**, p. 122.

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$(C_6H_5)_2N.NH.CS.NH_2$
C	64,47	64,01	—	—	64,20
H	5,49	5,55	—	—	5,35
N	—	—	17,38	—	17,28
S	—	—	—	13,12	13,17

Il peso molecolare fu determinato col metodo di Raoult, col termometro a centesimi di grado, in soluzione acetica:

$(C_6H_5)_2N . NH . CS . NH_2$ p. mol. = 243

Concentr.	Abbass.	Coeff. d'abbass.	P. mol.
1,9050	$0^0,30$	0,1574	247,7

Questo composto ha sapore amarissimo, è insolubile nell' acqua e nella ligroina; assai poco solubile in etere, molto solubile nell'alcool bollente e discretamente anche nel freddo, molto solubile in benzina e in cloroformio in ispecie a caldo; è solubile in acido acetico e solubilissimo in acetone.

I cristalli di questa sostanza ottenuti dalla benzina o dall'alcool sono molto belli, fondono a 202^0 e si prestano assai bene a determinazioni cristallografiche.

È mia intenzione di tentare la preparazione della *difenilsemitiocarbazide asimmetrica* con cloridrato di difenilidrazina e solfocianato potassico e con difenilidrazina e solfurea, precisamente come la fenilsemitiocarbazide (1) fu rispettivamente ottenuta prima da Fischer col cloridrato di fenilidrazina e solfocianato potassico (2) e poi da Pellizzari con solfurea e fenilidrazina (3).

Catania. Laboratorio di Chim. generale del R. Istituto tecnico. Luglio 1892.

---

(1) Pellizzari e Tivoli. Gazz. chim. XXII, 230.
(2) Annalen **212**, 324.
(3) Gazz. chim. XVI, 203.

Sulla preparazione dello zincoetile;

di M. FILETI e A. CANTALUPO.

(*Giunta il 19 luglio 1892*).

È noto che la preparazione dello zincoetile, fatta dapprima da Frankland ([1]) in vasi metallici ermeticamente chiusi, fu successivamente semplificata da diversi chimici. Invero Pebal nel 1861 ([2]) propose un metodo, secondo il quale si scalda, in apparecchio di vetro ed in atmosfera di anidride carbonica sotto la pressione di una colonna di mercurio di circa $^1/_4$ di atmosfera, un miscuglio di zinco granulato, joduro di etile ed etere. Più tardi Rieth e Beilstein ([3]) eliminarono l'impiego dell'etere, ma sostituirono allo zinco una sua lega con sodio; però, riconoscendo che è un serio inconveniente il dover preparare le quantità notevoli che occorrono di lega, Alexeyeff e Beilstein ([4]) proposero di adoperare un miscuglio di tornitura di zinco con $^1/_{10}$ di lega.

Il metodo di Rieth e Beilstein fu modificato da Chapman ([5]), il quale impiegò zinco granulato in acqua acida, perchè più attivo, joduro di etile, etere ed un po' di zincoetile che serve ad incamminare la reazione.

Anche il processo di Alexeyeff e Beilstein ricevette un miglioramento da Rathke ([6]), che propose anch'egli l'aggiunta di zincoetile al miscuglio, e quasi contemporaneamente Wichelhaus ([7]) suggerì di impiegare lo zinco sotto forma di limatura e di scaldare questa senz'altro con joduro di etile o con bromuro in apparecchio a ricadere, sotto pressione di mercurio.

Infine, secondo Gladstone e Tribe ([8]) riesce assai semplice la preparazione dello zincoetile, facendo agire il joduro sulla coppia zinco-rame, ma si richiede un'abitudine speciale a preparare quest'ultima; noi non siamo riusciti ad ottenere una coppia attiva.

([1]) Annalen **95**, 28.
([2]) Annalen **118**, 22.
([3]) Annalen 1862, **123**, 245 e 1863, **126**, 248.
([4]) Zeitschr. Chem. 1864, VII, 104.
([5]) „ „ 1867, X, 474.
([6]) Annalen 1869, **152**, 220.
([7]) Annalen 1869, **152**, 321.
([8]) J. Chem. Soc. 1879, XXXV, 571.

Questi sono i metodi conosciuti e, secondo quanto dicono i loro autori, si ottiene con alcuni di essi l' 80 % della quantità teorica, con altri si ha un rendimento corrispondente alla teoria.

Avendo noi dovuto preparare discrete quantità di zincoetile, sperimentammo alcuni dei metodi esposti, quelli specialmente nei quali non è indicato l'uso dell' etere, dando finalmente la preferenza al seguente modo di operare : scaldare a ricadere in atmosfera di anidride carbonica e sotto pressione di 30 cm. di mercurio, gr. 80 di tornitura di zinco disseccata a 120^0, gr. 100 di joduro di etile secco e circa gr. 2 di zincoetile, e distillare a reazione finita. Il rendimento, lungi dall'esser quello indicato dai vari chimici avanti citati, è di 20 a 25 grammi, cioè dal 50 al 65 % della quantità teorica, e ciò si deve certamente attribuire al fatto che, durante la reazione, si sviluppano abbondantemente sostanze gassose.

In seguito però osservammo che, in presenza di conveniente quantità di zincoetile, il joduro di etile e lo zinco si combinano completamente alla temperatura ordinaria in tempo relativamente breve per dare l'etiljoduro di zinco, e che la combinazione avviene colla stessa celerità alla luce diffusa e nell'oscurità. Se si è dunque nel caso di far molte preparazioni di zincoetile, è vantaggioso di apparecchiare una serie di palloni ben secchi, spostando da essi l' aria con anidride carbonica e mettendo in ciascuno gr. 80 di tornitura di zinco disseccata a 120^0, gr. 100 di joduro di etile disseccato su cloruro di calcio e un po' di zincoetile che, per questo scopo, noi teniamo in bollicine di vetro chiuse alla lampada; si chiudono i palloni con tappo di sughero e si lasciano alla luce diffusa. Dopo qualche giorno si vedono già cristalli dell' etiljoduro di zinco, e dopo circa una settimana tutto il joduro di etile è sparito, e lo zinco e le pareti del pallone sono ricoperti di grandi lamine trasparenti e incolore. Non resta che distillare in bagno ad olio in atmosfera di anidride carbonica, con che l'etiljoduro si decompone nettamente e senza perdite in joduro di zinco e zincoetile.

In una preparazione, nella quale furono impiegati gr. 2 di zincoetile, i cristalli di etiljoduro di zinco apparvero già dopo 24 ore, e dopo altre 24 ore la combinazione era completa.

Così si ottengono da gr. 100 di joduro di etile, gr. 36-38 di zincoetile, mentre teoricamente dovrebbero formarsene 39.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1892.

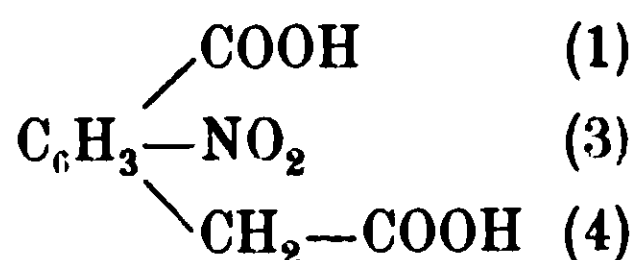
Derivati dell' acido omotereftalico;

di M. FILETI e E. CAIROLA.

(Giunta il 20 luglio 1892).

L' acido omotereftalico adoperato nelle seguenti esperienze fu preparato col metodo descritto due anni or sono da uno di noi assieme a Basso ([1]), e l'acido omocuminico che servì alla preparazione, lo avemmo facilmente per riduzione dell' isopropilfenilglicolico con acido jodidrico ([2]); invero, anche ora abbiamo avuto occasione di confermare quel che era stato accennato in nota ad una memoria di uno di noi e Boniscontro ([3]), che cioè il metodo di riduzione con acido jodidrico è più conveniente di quello con stagno e acido cloridrico.

Acido mononitroomotereftalico.

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & (1) \\ NO_2 & (3) \\ CH_2-COOH & (4) \end{cases}$$

Gr. 4 di acido omotereftalico si introducono poco a poco in gr. 10 di acido nitrico (D = 1,52) scaldato a 60-70^0; l' acido si scioglie immediatamente, e quando la nitrazione è finita, si aggiunge al liquido circa l'egual volume di acqua e si lascia in riposo sino all'indomani, perchè la separazione del nitrocomposto avviene con lentezza.

Il prodotto che si deposita dalla soluzione è appena colorato in giallo-pallido, e basta cristallizzarlo una volta dall' acqua calda perchè sia puro. Concentrando sino quasi a secco a bagno maria le acque acide, le quali contengono disciolte notevoli quantità di prodotto, si ricavano invece successive porzioni colorate sempre più in giallo, che occorre prima lavare con poca acqua fredda e

([1]) Gazz. chim. XXI, 61.
([2]) „ „ „ 52.
([3]) „ „ „ 390.

poscia cristallizzare ripetutamente dall'acqua bollente. In totale si ottengono gr. 3,5 a 4 di acido puro [1].

I. gr. 0,4331 di sostanza diedero gr. 0,7641 di anidride carbonica e gr. 0,1397 di acqua.

II. gr. 0,4999 di sostanza diedero 27 cc. d'azoto ($T=12^0$; $H_0=731,59$) o gr. 0,0309997.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_9H_7O_6N$
Carbonio	48,11	—	48,00
Idrogeno	3,58	—	3,13
Azoto	—	6,20	6,22

L'acido mononitroomotereftalico è in cristalli tabulari, di colore giallo-paglierino, o alle volte, abbenchè presenti ogni altra garanzia di purezza, di un giallo più intenso; nel primo caso la soluzione acquosa satura è leggermente giallognola, nel secondo invece è intensamente colorata. Si fonde a 222-223°. È poco solubile nell'acqua fredda, mentre si scioglie facilmente nella bollente, quindi questo solvente è il più indicato per la purificazione del composto. Nell'alcool si scioglie molto, poco nell'etere, appena in traccio nel cloroformio. Nella benzina e negli eteri di petrolio è completamente insolubile anche a caldo.

I sali non furono esaminati perchè non li abbiamo ottenuti sotto buona forma. Quelli dei metalli alcalini, di calcio, bario, magnesio e zinco, sono solubili nell'acqua.

L' *etere metilico* è in laminette incolore, fusibili a 75-77°. Fu preparato eterificando con acido cloridrico il nitroacido sciolto in alcool metilico : distillando la maggior parte del solvente ed aggiungendo acqua, si separa il composto allo stato solido. Si lava con carbonato sodico e si cristallizza dall'alcool diluito.

Gr. 0,4253 di sostanza diedero gr. 0,8106 di anidride carbonica e gr. 0,1767 di acqua.

[1] Dalle acque madri di cristallizzazione provenienti da un gran numero di nitrazioni, abbiamo isolato una piccolissima quantità di un acido cristallizzato in aghi, fondente attorno a 170°, ma era così poco che non lo abbiamo potuto purificare nè tanto meno analizzare. Non è improbabile che sia un isomero dell'acido sopra descritto; in ogni caso si forma appena in traccio.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{11}O_6N$
Carbonio	51,97	52,17
Idrogeno	4,61	4,34

L'etere metilico presenta una reazione colorata caratteristica che non è data dall'acido libero : aggiungendo cioè alla sua soluzione alcoolica, anche diluita, un eccesso di soluzione acquosa e concentrata di ammoniaca, si ha intensa colorazione violetto-ametista la quale, lasciando a sè stesso il tubo da saggio, sparisce lentamente, forse per la perdita di ammoniaca che il liquido subisce ; ricompare però aggiungendo altra soluzione di ammonia a.

La posizione sopraindicata del nitrogruppo nel nitroacido risulta : 1) dal fatto che, come sarà esposto più sotto, per riduzione si ottiene un derivato dell'ossindol : 2) e principalmente dalla trasformazione, che avviene in modo quantitativo , in acido metanitroparatoluico per l'azione dell'ammoniaca.

Infatti, scaldando in tubi chiusi per 7 ore a 120° l'acido nitro-omotereftalico con soluzione alcoolica di ammoniaca, si formò carbonato ammonico che restò indisciolto, e acido metanitroparatoluico puro; questo fu cristallizzato da un miscuglio di acqua e alcool, e fu identificato per mezzo del suo punto di fusione 189°, della sua analisi e di quella del suo sale di bario.

Gr. 0,2951 di acido diedero 20,5 cc. di azoto ($T = 24$; $H_0 = 729,04$ o gr. 0,0222575.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_7O_4N$
Azoto	7,54	7,73

Gr. 0,4323 di sale di bario perdettoro a 140° gr. 0,0537 di acqua e diedero gr. 0,1775 di solfato baritico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $(C_8H_6O_4N)_2Ba + 4H_2O$
Acqua	12,42	12,65
Bario	24,12	24,07

L'amide dell'acido metanitroparatoluico non era conosciuta. L'abbiamo preparata dal cloruro acido, il quale però non ci siamo curati di isolare e purificare. Si scalda leggermente a fuoco nudo, sino a sviluppo di acido cloridrico, l'acido nitrotoluico con piccolo eccesso di pentacloruro di fosforo, si lascia raffreddare e al prodotto liquido della reazione si aggiunge soluzione acquosa concentrata di ammoniaca, la quale reagisce immediatamente. L' amide, che si separa allo stato solido, si cristallizza dall' acqua bollente.

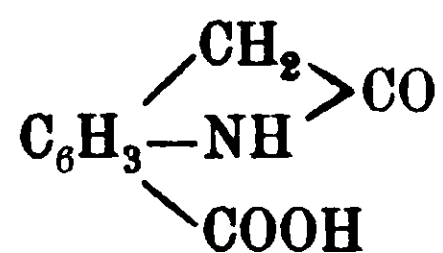
Gr. 0,2829 di sostanza diedero 40 cc. d'azoto ($T=22^0$; $H_0=733,4$) o gr. 0,0440773.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_8O_3N_2$
Azoto	15,58	15,55

L' amide dell' acido metanitroparatoluico è quasi insolubile nell'acqua fredda, abbastanza solubile nella bollente, dalla quale si deposita in lunghissimi aghi giallo di paglia chiaro, fusibili a 165-166°. Nell'alcool si scioglie discretamente, poco nella benzina, meno ancora nell' etere ordinario. Negli eteri di petrolio è insolubile.

Acido ossindolcarbonico.

$$C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \\ NH \end{cases} > CO \quad \text{—} \; COOH$$

Riducendo l'acido nitroomotereftalico, non si ottiene l'amidoacido corrispondente, ma il suo lattame che è l'acido ossindolcarbonico. Questo, distillato sotto forma di sale di bario con polvere di zinco, dà indol.

La riduzione l' abbiamo prima fatta con solfato ferroso in presenza di eccesso di ammoniaca, ma si ha un migliore rendimento adoperando il solfuro ammonico.

Si scioglie il nitroacido in eccesso di ammoniaca acquosa, si satura con idrogeno solforato scaldando di tanto in tanto verso 60 o 70°, si lascia in riposo lungo una notte e poi si fa bollire

per decomporre il solfuro ammonico. Quando non si sente più odore di idrogeno solforato, si acidifica con acido cloridrico per decomporre l'iposolfito formatosi, si fa bollire in modo a scacciare l'anidride solforosa che si mette in libertà, si rende alcalino con ammoniaca, si separa lo zolfo per filtrazione, si soprasatura la soluzione non troppo diluita con acido cloridrico, la si lascia in riposo per alcune ore, e si cristallizza l'acido precipitato da un miscuglio di acqua e alcool. Nelle acque madri cloridriche resta disciolta pochissima quantità di sostanza, e non conviene concentrarle per ricuperarla, poichè la si ricava molto impura.

Gr. 0,3390 di sostanza diedero gr. 0,7590 di anidride carbonica e gr. 0,1280 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7O_3N$
Carbonio	61,05	61,01
Idrogeno	4,19	3,95

L'acido ossindolcarbonico è poco solubile o insolubile nella maggior parte dei solventi ordinari; si può cristallizzarlo dall'acqua bollente nella quale però si scioglie pochissimo, o dall'alcool dove è più solubile, ma da quest'ultimo si deposita generalmente male, conviene quindi adoperare un miscuglio di acqua e alcool ed allora lo si ottiene in piccoli cristallini, qualche volta microscopici.

L'acido precipitato dalla soluzione del sale di ammonio ottenuta nel modo sopra descritto per riduzione del nitroacido con idrogeno solforato, è di un colore bianco giallastro sporco; quando però lo si cristallizza dall'alcool diluito diventa giallo-bruno sino a rosso, e questo colore non gli si può togliere per successive cristallizzazioni, anzi più lo si cristallizza più si colora. Coll'impiego del carbone animale si riesce del resto, ma con notevoli perdite, ad averlo di colore giallo tendente leggermente al bruno; in questo stato si fonde a 313°, ma se è impuro si decompone prima. Inoltre, se è perfettamente puro si può ridurlo in vapore quando se ne riscaldi una piccola quantità bruscamente alla fiamma Bunsen, ma se è impuro si decompone.

Il *sale di ammonio* non è troppo solubile nell'acqua ammoniacale; si deposita per raffreddamento della soluzione in prismett

bruno-giallastri contenenti probabilmente due molecole di acqua di cristallizzazione. A lungo andare effiorisce perdendo acqua e ammoniaca.

I. gr. 0,2435 di sale diedero 26 cc. di azoto ($T=16^0$; $H_0=733,46$) o gr. 0,0294327.

II. gr. 0,4121 di sale diedero 42,5 cc. di azoto ($T=19^0$; $H_0=730,40$) o gr. 0,0506418.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_9H_{10}O_3N_2 + 2H_2O$
Azoto	12,07	12,28	12,17

Il *sale di bario,* ottenuto dall'acido e dal carbonato, è poco solubile nell'acqua; pel raffreddamento della sua soluzione si separa in cristalli giallo-bruni contenenti 3 $^1/_2$ molecole di acqua di cristallizzazione.

I. gr. 0,4408 di sale perdettero a 100^0 gr. 0,0500 di acqua e diedero gr. 0,1863 di solfato baritico.

II. gr. 0,4496 di sale perdettero a 100^0 gr. 0,0500 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_9H_6O_3N)_2Ba + 3\ ^1/_2\ H_2O$
Acqua	11,34	11,12	11,41
Bario	24,84	—	24,82

Come è stato già accennato, il sale di bario distillato con polvere di zinco in una corrente di idrogeno dà indol, che purificammo cristallizzandone il picrato dalla benzina. Lo abbiamo caratterizzato alle reazioni col legno di conifera e con acido nitroso-nitrico.

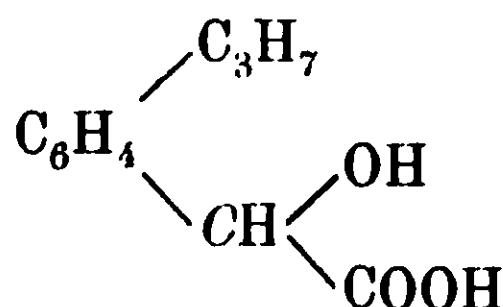
Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1892.

Sugli stereoisomeri dell'acido isopropilfenilglicolico;

di M. FILETI.

(*Giunta il 20 luglio 1892*).

L' acido isopropilfenilglicolico contenendo un atomo di carbonio asimmetrico :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C_3H_7\\ CH\left\langle\begin{matrix}OH\\ COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

ed essendo inattivo, deve essere il miscuglio racemico dei due stereoisomeri corrispondenti. D' altra parte, essendo un corpo che si può facilmente avere in grande quantità col metodo di preparazione indicato da me e da Amoretti ([1]), lo preferì a qualunque altro per esaminare se, per mezzo dei sali di basi attive e adoperando alternativamente diverse basi, non si possa riuscire a scindere completamente un acido di forma racemica negli isomeri attivi; poichè, in generale, il processo di scissione cogli alcaloidi è stato impiegato per isolare uno solo degli acidi attivi allo stato puro

Il metodo si può riassumere in poche parole : — Scegliere due alcaloidi A e B, in maniera che ciascuno di essi dia, con ciascuno degli stereoisomeri C e C′ dell' acido da sdoppiare, sali di solubilità alquanto diversa, e che i sali meno solubili formati dalle due basi non siano quelli derivanti dallo stesso acido attivo, ma provengano l' uno dal primo e l' altro dal secondo di essi. In altri termini, deve esistere una discreta differenza di solubilità tra i due sali AC e AC′, come pure fra BC e BC′, ed inoltre i meno solubili di questi quattro sali debbono, p. es., essere AC e BC′.— Si trasforma quindi l' acido da sdoppiare nel miscuglio dei sali dell' alcaloide A, si separa per cristallizzazione buona parte del meno solubile AC, si mette in libertà l' acido C′ dal sale più solubile (che naturalmente è mescolato ancora con buona quantità

([1]) Gazz. chim. 1891, XXI, 41.

del meno solubile), si tratta il miscuglio risultante di acidi, e che contiene molto del C′ e poco del C, con l'alcaloide B, si separa il sale BC′ che è meno solubile del BC e in maggior quantità, si mette di nuovo in libertà l'acido dalla parte più solubile, si tratta nuovamente coll'alcaloide A e si ripete l'operazione tante volte che è necessario.

Questo metodo è meno lungo di quanto a tutta prima potrebbe credersi, e ciò meglio risulterà dalla descrizione completa di un processo di sdoppiamento che, a mo' d'esempio, riporterò in seguito. Nel caso dell'acido isopropilfenilglicolico da me sin'ora studiato, mi è riuscito perfettamente coll'impiego della chinina e della cinconica, e la separazione è stata completa, perchè gli stereoisomeri ottenuti erano purissimi. I tentativi fatti con altri alcaloidi furono infruttuosi.

Mi proposi inoltre di esaminare se, analogamente a quanto avviene nell'acido mandelico, sostituendo nei miei acidi attivi l'ossidrile alcoolico col cloro, trasformando cioè l'acido isopropilfenilglicolico in isopropilfenilcloracetico, l'attività ottica sparice, poichè, come è noto, la circostanza che i corpi attivi conosciuti contenenti alogeni in modo da partecipare all'asimmetria del carbonio sono pochissimi (joduro e cloruro d'amile secondario) ha fatto nascere il sospetto che gli alogeni legati al carbonio asimmetrico non permettano l'attività ottica. Ho trovato che, operando la sostituzione dell'ossidrile col cloro anche alla temperatura ordinaria, il potere rotatorio sparisce, e che dal cloroacido, per sostituzione inversa del cloro coll'ossidrile, si ottiene la forma racemica dell'acido isopropilfenilglicolico. Onde parrebbe, come dirò meglio più tardi, che non siano gli alogeni che non permettono l'attività ottica, ma che invece per l'azione dell'idracido si produca nella molecola attiva un perturbamento tale da dar luogo alla forma racemica.

Finalmente mi proposi di studiare il modo di distribuirsi di una base attiva fra i due componenti attivi dell'acido isopropilfenilglicolico inattivo, nel caso che questo sia in eccesso (in quantità doppia della necessaria alla completa salificazione) relativamente alla base. Infatti, tre casi possono considerarsi: 1°, che l'alcaloide si combini esclusivamente con uno degli isomeri attivi, ciò che, anche a priori, sembra poco probabile; 2°, che formi sali con tutti e due ma a

preferenza con uno di essi, ed allora il miscuglio degli acidi che restano liberi deve essere attivo; 3°, che si combini indifferentemente con l'uno e con l'altro dei due acidi attivi, ed allora il miscuglio degli acidi non combinatisi deve essere inattivo. — Il risultato delle mie esperienze, fatte con codeina, è che, a seconda delle condizioni diverse nelle quali si opera, la base si combina a preferenza con uno degli stereoisomeri, ovvero anche con parti uguali dei due, verificandosi talvolta il secondo e tal'altra il terzo caso.

Comportamento dell' acido isopropilfenilglicolico colla chinina.

Un miscuglio di gr. 10 dell'acido (1 mol.) e gr. 16 (1 mol.) di chinina disseccata a bagno maria si scioglie in 300 cc. di alcool ordinario bollente e si aggiungono poi 100 cc. di acqua calda: pel raffreddamento la soluzione si rapprende in una massa di aghi che costituiscono circa la metà del peso totale delle sostanze adoperate.

Questa porzione meno solubile si fonde generalmente verso 197-198°, e distillando a diverse riprese l' alcool, si ottengono dalle acque madri sostanze fondentisi a temperature sempre più basse.

La parte meno solubile si cristallizza da 40 volte circa il suo peso di un miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool: si depositano presso a poco i $^2/_3$ del sale, ed il punto di fusione da 197-198° si eleva sin verso 201-202°. Concentrando le acque madri, si ricavano successive porzioni che si fondono a più basse temperature, come 180°, 175°, ecc.

Ripetendo tre o quattro volte ancora la cristallizzazione della parte meno solubile sempre da 40 volte circa il suo peso del miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool, si arriva ad ottenere un sale che mantiene costante a 204-205° il suo punto di fusione e che rappresenta la quarta parte circa del peso totale delle sostanze adoperate. Esso non deve considerarsi come puro se non quando la differenza tra il suo punto di fusione e quello della prima porzione che si ricava dal concentramento delle sue acque madri, è piccolissima.

L'acido isopropilfenilglicolico contenuto in questo sale di chinina fusibile a 204-205° è levogiro.

Riunendo tutte le porzioni ottenute dalle varie acque madri alcooliche e fondenti al disotto di 190°, e sottoponendole ad una serie di cristallizzazioni da miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool, si ha finalmente un sale ($^1/_7$ o $^1/_8$ del peso totale delle sostanze adoperate) che mantiene costante il suo punto di fusione a 185-186°. Esso deriva dall'acido destrogiro ma non è puro, poichè contiene ancora un po' dell'isomero (p. f. 204-205°) dal quale non si può separare per cristallizzazione; infatti l'acido che se ne ricava ha un potere rotatorio troppo piccolo. Come si vedrà in seguito, il sale puro deve fondersi a 192-193°.

Si conclude che, per mezzo della chinina, si può ottenere allo stato di completa purezza, dall'acido isopropilfenilglicolico inattivo, la metà circa della quantità di acido levogiro che in esso è contenuto, niente però dell'isomero destrogiro puro.

Comportamento dell'acido isopropilfenilglicolico colla cinconina.

Gr. 10 dell'acido (1 mol.) si sciolgono in 2 litri di acqua bollente ed alla soluzione, mantenuta in ebollizione, si aggiungono poco a poco gr. 15 (1 mol.) di cinconina finamente polverizzata: questa si scioglie subito sino ad un residuo di alcuni centigrammi. Pel raffreddamento non si depositano che poche goccio oleose e qualche cristallino, probabilmente di cinconina: si filtra e si concentra a bagno maria. Dopo breve tempo comincia a separarsi il sale in aghetti incolori, la quantità dei quali aumenta sempre più; quando si vedono apparire goccioline oleose, si lascia raffreddare e si raccoglie la sostanza su filtro. — Allo stato grezzo nel quale si trova, questo sale pesa generalmente da 5 a 6 grammi e si fonde verso 187°, ma lo si ottiene facilmente puro cristallizzandolo alcune volte dall'acqua, con che il punto di fusione si eleva sino a 201°. Esso deriva dall'acido destrogiro.

Dalle acque madri dalle quali si è separato il sale dell'acido destrogiro non si ottengono per concentramento che sostanze oleose, miscugli dei sali dei due acidi attivi. Queste porzioni oleose, lasciate nel vuoto secco o scaldate a bagno maria, si solidificano, ma per cristallizzazione dànno sempre prodotti liquidi e non si

riesce in alcun modo a ricavarne un po' del sale dell' acido levogiro allo stato di discreta purezza.

Dunque per mezzo della cinconina si può avere soltanto, dall'acido isopropilfenilglicolico inattivo, una parte dell'acido destrogiro.

Separazione dei due acidi attivi

per l'azione alternata della chinina e della cinconina.

Si trasforma l'acido inattivo in sale di chinina e, nel modo che è stato già indicato, si purifica la parte meno solubile sino a che il suo punto di fusione si mantiene costante a 204-205°. Indi tutte le porzioni fondenti a più bassa temperatura si mettono in sospensione nell' acqua e si decompongono a bagno maria con ammoniaca; si separa per filtrazione la chinina, si concentra il liquido a bagno maria e si precipita l'acido con acido cloridrico. — Quest' acido si trasforma io sale di cinconina nella maniera avanti accennata adoperando le stesse proporzioni di base e di acqua e senza concentrare la soluzione la si lascia raffreddare: buona quantità del sale di cinconina dell'acido destrogiro si deposita in lunghi aghi e discretamente puro (si fonde verso 198°). Si cristallizza una o due volte dall' acqua, finchè cioè il suo punto di fusione si elevi a 201°.

Tutte le acque madri si concentrano a bagno maria sino all'apparizione di goccioline oleose, si precipita la cinconina con ammoniaca, si concentra il liquido e lo si tratta con acido cloridrico. L'acido precipitato si trasforma nel solito modo in sale di chinina e si continua così il trattamento alternato colle due basi.

Perchè meglio si possa seguire l'andamento del processo, riporto per intero la descrizione di una delle operazioni da me fatte.

Gr. 30 di acido isopropilfenilglicolico e 48 gr. di chinina disseccata a bagno maria furono sciolti in 900 cc. di alcool bollente e la soluzione, addizionata di 300 cc. di acqua calda, fu lasciata raffreddare: per raffreddamento e poi per svaporamento delle acque madri, si ebbero le seguenti porzioni :

Per raffreddamento	gr. 36,9	p. f. 197°
Dalle acque madri	„ 34,5	„ 182°
„ „ „	„ 2,5	(pastosa)

La porzione fondente a 197^0 fu cristallizzata da 1400 cc. di miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool :

Per raffreddamento	gr. 24,4	p. f. 201^0
Dalle acque madri	„ 11,2	„ 181^0
„ „ „	„ 0,1	„ 176-178^0
„ „ „	„ 0,2	„ 181^0

La porzione 201^0, cristallizzata da un litro dello stesso miscuglio, diede :

Per raffreddamento	gr. 19,4	p. f. 205^0
Dalle acque madri	„ 4,3	„ 193^0
„ „ „	„ 0,3	„ 181^0

La 205^0 fu ancora cristallizzata da 700 cc. dello stesso solvente:

Per raffreddamento	gr. 16,9	p. f. 205^0
Dalle acque madri	„ 1,8	„ 202^0
„ „ „	„ 0,4	„ 185^0

I gr. 16,9 fondenti a 205^0 furono pel momento considerati come buoni (salvo a ricristallizzarli a operazione finita), e le due porzioni che si fondono a temperatura abbastanza alta, cioè la 193^0 e la 202^0, furono riunite (totale gr. 6,1) e cristallizzate da 250 cc. del solito miscuglio :

Per raffreddamento	gr. 4	p. f. 202-203^0
Dalle acque madri	„ 1,8	„ 182^0
„ „ „	„ 0,1	„ 178^0

E cristallizzando ancora la 202-203^0 da 170 cc. di solvente, si ebbe :

Per raffreddamento	gr. 3,1	p. f. 205^0
Dalle acque madri	„ 0,7	„ 201^0
„ „ „	„ 0,1	„ 185^0

La 205^0 fu considerata come sufficientemente pura. Quindi, dai gr. 78 di acido e base adoperati, si hanno sinora, mediante sei

cristallizzazioni, gr. 20 di sale dell' acido levogiro, che occorre cristallizzare ancora appena una volta perchè sia assolutamente puro.

Tutte le altre porzioni furono riunite (totale gr. 51,9), messe in sospensione nell' acqua e decomposte con ammoniaca; il liquido, concentrato a bagno maria, fu precipitato con acido cloridrico. L'acido ricavato (gr. 19,4) fu trasformato in sale di cinconina secondo le indicazioni già date, sciogliendolo cioè in 3880 cc. di acqua bollente e trattandolo con gr. 29,1 di cinconina: dalla soluzione si separarono per raffreddamento gr. 26,7 di sale di cinconina dell'acido destrogiro e abbastanza puro.

Le acque madri si concentrarono sino ad apparizione di goccioline oleose e si decomposero con ammoniaca, la soluzione ammoniacale si concentrò ancora e si precipitò con acido cloridrico; l'acido riottenuto (gr. 7,7) si trasformò in sale di chinina adoperando gr. 12,3 di base e 230 cc. di alcool (facendo a meno di diluire l'alcool onde arrivare più presto alla separazione). Si ebbe:

Per raffreddamento	gr. 12,3	p. f. 197°
Dalle acque madri	„ 5,7	„ 185-186°

Ricristallizzando la porzione principale da 230 cc. di alcool ordinario, si ottenne:

Per raffreddamento	gr. 7,8	p. f. 203°
Dalle acque madri	„ 4	„ 190-191°
„ „ „	„ 0,1	„ 178°

E cristallizzando ancora la 203° da 300 cc. di miscuglio a volumi eguali di acqua e alcool:

Per raffreddamento	gr. 6,2	p. f. 204-205°
Dalle acque madri	„ 1,3	„ 193-194°
„ „ „	„ 0,1	„ 177°

E finalmente, per ulteriore cristallizzazione della prima porzione da 240 cc. del solito miscuglio:

Per raffreddamento	gr. 4,7	p. f. 205°
Dalle acque madri	„ 1,3	„ 203-204°
„ „ „	„ 0,1	„ 190°

La parte fondente a 205° fu considerata come buona, mentre la 203-204° sottoposta ad un' altra cristallizzazione da 50 cc. del solvente diede:

Per raffreddamento	gr. 1	p. f. 205°
Dalle acque madri	„ 0,3	„ 202°

e quindi si ricavò ancora gr. 1 di sostanza quasi pura.

Da tutte le altre porzioni si mise in libertà l' acido (gr. 4,1) che, trattato con cinconina, diede gr. 1,5 di sale cristallizzato. Dalle acquo madri si ricavarono poi gr. 1,3 di acido che diedero gr. 0,6 di sale di chinina dell' acido levogiro abbastanza buono perchè fondente a 204°. — Restarono ancora gr. 2,4 di porzioncine di sale di chinina fusibili a bassa temperatura, ma non credetti di trattarle ulteriormente.

Partendo dunque da gr. 30 di acido inattivo, ottenni in questa operazione gr. 26,3 di sale di chinina dell' acido levogiro, corrispondenti a gr. 10,1 di acido, e gr. 28,2 di sale di cinconina dell'acido destrogiro, corrispondenti a gr. 11,2 di acido.

Proprietà degli acidi isopropilfenilglicolici attivi.

Il sale di chinina dell'acido levogiro (p. f. 204-205°) e quello di cinconina dell' acido destrogiro (p. f. 201°) si mettono in sospensione nell'acqua e si decompongono con ammoniaca riscaldando a bagno maria; le soluzioni dei sali di ammonio si concentrano e si trattano con acido cloridrico, e gli acidi, che si precipitano in pagliette brillanti, si cristallizzano una volta da un miscuglio bollente di 1 vol. di alcool e 4 vol. di acqua.

Questi acidi attivi hanno un potere di cristallizzazione molto più pronunziato di quello del miscuglio racemico. Si depositano pel raffreddamento della soluzione in acqua e alcool in grossi cristalli tabulari, mentre l' acido inattivo nelle stesse condizioni si separa in pagliette.

Tanto l' acido destrogiro che il levogiro si fondono in tubo capillare a 153-154°; l'inattivo a 156-157°. Di ciò mi sono assicurato con ripetute prove, scaldando sempre contemporaneamente nello stesso bagno le tre sostanze.

La solubilità degli acidi attivi è identica, come era da aspettarsi, maggiore però di quella dell'inattivo:

100 p. di alcool assoluto sciolgono a 13°:

dell'acido	destrogiro	47,49
„	levogiro	47,32
„	inattivo	21,61

Sciolsi separatamente gr. 0,3000 di ciascuno degli acidi attivi nelle quantità necessarie di alcool assoluto per avere soluzioni sature e mescolai i liquidi: tosto si separarono pagliette dell'acido inattivo e la separazione fu accompagnata da innalzamento di temperatura. Aggiungendo altro alcool, la soluzione si mostrò completamente inattiva al polarimetro.

La determinazione del potere rotatorio in alcool assoluto diede i seguenti risultati.

Acido proveniente dal sale di cinconina fondente a 201°:

$c = 4,0568 \quad l = 2 \quad t = 17^0 \quad \alpha = + 10^0,95$; cioè:

$$[\alpha]_D = + 134^0,9$$

Acido proveniente dal sale di chinina fondente a 204-205°:

$c = 4,0916 \quad l = 2 \quad t = 17^0 \quad \alpha = - 11^0,05$; cioè:

$$[\alpha]_D = - 135^0,0$$

Gli acidi attivi scaldati in tubi chiusi con acqua per 40 ore a 180-200°, perdono il potere rotatorio e si trasformano nell'inattivo fondente a 156-157°.

Sale di chinina dell'acido levogiro. — Si presenta in aghi leggeri, di apparenza lanosa, fusibili a 204-205°. È discretamente solubile nell'alcool bollente, pochissimo in quello freddo; negli altri solventi si scioglie appena, anche a caldo.

100 p. di acqua a 15° sciolgono 0,09 del sale.

100 p. di alcool assoluto a 15° sciolgono 0,54 del sale.

È levogiro. La soluzione in alcool assoluto diede:

$c = 0,3800 \quad l = 2 \quad t = 13^0 \quad \alpha = - 0^0,9$; cioè:

$$[\alpha]_D = - 118^0,4$$

Sale di chinina dell' acido destrogiro. — Lo preparai sciogliendo in alcool bollente l' acido destrogiro e la quantità necessaria di chinina , aggiungendo il doppio volume di acqua calda e cristallizzando da un miscuglio a volumi uguali di acqua e alcool il sale che si depositò pel raffreddamento.

È in aghi sottili, molto simili a quelli del sale dell'acido levogiro, del quale è più solubile. Si fonde a 192-193°.

100 p. di acqua a 19° sciolgono 0,18 del sale.

100 p. di alcool assoluto a 20° sciolgono 1,44 del sale.

È anch'esso levogiro. Sciolto in alcool assoluto diede :

$$c = 0,9248 \qquad l = 2 \qquad t = 24^0 \qquad \alpha = -1^0,47; \text{ cioè:}$$

$$[\alpha]_D = -79^0,4$$

Sale di cinconina dell'acido destrogiro. — È in aghi lunghi, molto splendenti, fusibili a 201°. Si scioglie poco nell' acqua fredda, discretamente nella bollente. Nell' alcool si scioglie molto a caldo, bene a freddo e la soluzione ha tendenza a restare soprasatura. È molto solubile nel cloroformio , discretamente nella benzina e nell'acetone, poco nell'etere e nell'etere acetico.

100 p. di acqua a 15° sciolgono 0,17 del sale.

100 p. di alcool assoluto a 15° sciolgono 3,54 del sale.

È destrogiro. La soluzione in alcool assoluto diede :

$$c = 2,3014 \qquad l = 2 \qquad t = 13^0 \qquad \alpha = +6^0,3; \text{ cioè:}$$

$$[\alpha]_D = +136^0,8$$

Sale di cinconina dell' acido levogiro. — Sciolsi gr. 1 dell' acido levogiro in 300 cc. di acqua bollente, trattai la soluzione con gr. 1,5 di cinconina polverizzata e concentrai a bagno maria; durante lo svaporamento si separò il sale cristallizzato in aghi lunghi o in aghetti raggruppati a mammelloni. Filtrando e concentrando ancora le acque madri, si ottennero sostanze gommose.

La porzione cristallizzata si purifica sciogliendola in tanta acqua calda che basti a tenerla disciolta anche a freddo, e poi concentrando a bagno maria; in questo modo si deposita allo stato cristallizzato, ma continuando a concentrare le acque madri si hanno sostanze gommose. Si vede dunque che questo sale ha meno ten-

denza a cristallizzare dell'isomero derivante dall'acido destrogiro, del quale è anche più solubile.

Si presenta in aghi lanosi fusibili a 167°.

100 p. di acqua a 19° sciolgono 0,40 del sale.

100 p. di alcool assoluto a 20° sciolgono 31,65 del sale.

È destrogiro. La determinazione del potere rotatorio, in soluzione in alcool assoluto, diede il seguente risultato:

$$c = 1,3308 \qquad l = 2 \qquad t = 24^0 \qquad \alpha = + 2^0,22; \text{ cioè:}$$

$$[\alpha]_D = + 83^0,4$$

Trasformazione degli acidi isopropilfenilglicolici attivi in acido isopropilfenilcloracetico.

Scaldai successivamente gli acidi attivi in tubi chiusi e per 72 ore a 40-45° con eccesso di soluzione di acido cloridrico saturo a 0°, aggiunsi acqua fredda, raccolsi la sostanza insolubile e, dopo disseccamento alla temperatura ordinaria nel vuoto, la trattai con eteri di petrolio (porzioni 50-80°) nei quali si sciolse totalmente, indicando ciò che la trasformazione era stata completa. La soluzione si mostrò in tutti e due i casi inattiva e l'acido isopropilfenilcloracetico da essa ricavato per svaporamento si fuse a 82° ed aveva i caratteri di quello descritto da me e da Amoretti (1).

Rifeci l'esperienza (questa volta col solo acido destrogiro) alla temperatura ordinaria. In una boccettina a tappo smerigliato misi l'acido destrogiro polverizzato, con un grande eccesso di soluzione di acido cloridrico satura a 0°, ed aggiunsi porzioni abbastanza volatili (50-80°) di eteri di petrolio. Agitando di tanto in tanto e mantenendo sempre alla temperatura ordinaria (20-22°), l'acido isopropilfenilglicolico si trasformava poco a poco nel clorocomposto il quale andava sciogliendosi negli eteri di petrolio; dopo circa una settimana la trasformazione era completa, e la soluzione petrolica, lavata con acqua e disseccata su sale di Glauber fuso, si mostrò completamente inattiva. L'acido ricavatone si fuse a 82°. — Dunque, anche in queste condizioni, l'attività ottica sparisce.

(1) Gazz. chim. 1891, XXI, 47.

Non potei esaminare se il cloroacido ottenuto era sdoppiabile, perchè, come è noto, già con acqua tiepida si decompone lasciando sostituire il cloro con l'ossidrile; ma, operando sempre alla temperatura ordinaria, lo trasformai nuovamente nell'acido isopropilfenilglicolico mettendolo in sospensione in acqua ed aggiungendo soluzione di carbonato di sodio sino a scioglierlo: l'acido precipitato con acido cloridrico si fuse a 156-157^0 ed era inattivo.

A me pare dunque che non si debba ammettere, come alcuni credono, che gli alogeni legati a carbonio asimmetrico non permettano l'attività ottica, perchè se così fosse, ritornando l'ossidrile ad occupare la primitiva posizione, avrebbe dovuto riottenersi l'acido isopropilfenilglicolico attivo. Ma è più probabile che durante la reazione, durante cioè la sostituzione dell'ossidrile per mezzo dell'alogeno, avvenga nelle sostanze attive una trasformazione analoga a quella che esse subiscono per l'azione del calore, e che dà luogo alla produzione della forma racemica.

Azione della codeina
sopra un eccesso di acido isopropilfenilglicolico.

Annunziai al principio di questa memoria che mi proposi di esaminare il modo nel quale una base attiva si distribuisce tra i due acidi attivi che si trovano nell'acido isopropilfenilglicolico di forma racemica, nel caso che questo sia in eccesso relativamente alla quantità che ne occorre per saturare la base; di constatare, in altre parole, se la base mostra uguale o diversa tendenza a combinarsi coi due acidi inversamente attivi; accennai pure che il comportamento varia colle condizioni dell'esperienza. Jahn trovò (1) che la nicotina ha, pei due acidi tartrici attivi, lo stesso calore di neutralizzazione.

La base alla quale, dopo qualche altro tentativo, diedi la preferenza fu la codeina, che è nettamente monoacida.

Mescolai gr. 5 (2 mol.) dell'acido inattivo con gr. 4,08 (1 mol.) di codeina, aggiunsi 200 cc. di acqua e scaldai all'ebollizione sino a completa soluzione. Pel raffreddamento si depositò sostanza oleosa

(1) Jahn. " Die Grundsätze der Thermochemie ". Wien 1892, p. 96.

che nel vuoto, in presenza di acido solforico, si solidificò (A); concentrando il liquido a bagno maria si separò altra sostanza oleosa che si solidificò anch'essa nel vuoto (B); le acque madri le indico con (C).

La porzione (A) fu riconosciuta per acido libero; trattata con etere freddo vi si sciolse quasi completamente, e mi ero assicurato che nell'etere freddo il sale di codeina è insolubile. L'acido rimasto dallo svaporamento del solvente (era gr. 2,1 invece di 2,5) fu cristallizzato dall'acqua bollente. Si fuse a 155-155^0,5, cioè ad una temperatura compresa tra quella di fusione degli acidi attivi (153-154^0) e quella della forma racemica (156-157^0), e si mostrò leggermente destrogiro; pel suo potere rotatorio fu trovato $[\alpha]_D = +17^0,6$. Esso era quindi costituito da un miscuglio di 87 $^0/_0$ de l'acido racemico e di 13 $^0/_0$ del destrogiro, supposto, s' intende, che la presenza del primo non eserciti influenza sulla grandezza del potere rotatorio del secondo.

La porzione (B) fu polverizzata, trattata con etere per asportare qualche traccia di acido libero che avrebbe potuto eventualmente contenere (infatti ne disciolse gr. 0,3) e poscia cristallizzata due volte dall' acqua; allo scopo la si scioglieva nella quantità necessaria del solvente scaldando verso 60^0 e si lasciava in riposo qualche tempo alla temperatura ordinaria stropicciando di tanto in tanto con bastoncino di vetro, perchè la separazione della sostanza avviene lentamente. Questa porzione fu riconosciuta pel sale di codeina dell'acido levogiro, ed era costituita da aggregati mammellonari, fusibili a 96-97^0. — Per metterne in libertà l'acido fu sciolta in poca acqua, separata la codeina con solfocianato potassico e precipitata con acido cloridrico. L'acido ottenuto fu cristallizzato una volta da poca acqua (era gr. 0,3); si fuse a 153-154^0 e diede per potere rotatorio $[\alpha]_D = -129^0,1$. La differenza non rilevante col potere rotatorio dell'acido puro (-135^0) potrà attribuirsi alla diversa concentrazione della soluzione, o alle cause di errore cagionate dalla piccola quantità di sostanza che avevo nel tubo del polarimetro, o anche a non completa purezza del sale di codeina.

Dalle acque madri (C) fu allontanata la codeina con solfocianato potassico e precipitato l'acido il quale, cristallizzato dall'acqua, si fuse a 157^0 e si mostrò inattivo.

Dunque nello condizioni sopra descritte, la codeina si combina a preferenza coll'acido levogiro.

In un'altra esperienza operai nel seguente modo.

In un imbuto a robinetto misi 700 cc. di acqua ed una soluzione di gr. 10 dell'acido inattivo (2 mol.) in 400 cc. di etere esente di alcool; poi aggiunsi poco a poco, ed agitando continuamente, una soluzione di gr. 8,17 di codeina (1 mol.) in 600 cc. di etere umido ma esente di alcool; in questo modo la codeina si trovava sempre in presenza di un eccesso di acido. Appena la soluzione della base veniva in contatto con quella dell'acido, si formava nell'etere un precipitato bianco del sale, che spariva però subito agitando poichè si scioglieva nell'acqua. Finita l'operazione abbandonai il tutto a sè stesso per 24 ore agitando di tempo in tempo, e dalla soluzione eterea, lavata ripetutamente con poca acqua, allontanai il solvente per distillazione: restarono gr. 5 di acido. Esso non conteneva sali di codeina, come mi assicurai colle solite reazioni; senza bisogno di purificazione, si fuse a 156-157° e si mostrò completamente inattivo.

Dopo tale risultato non mi curai più oltre di esaminare il liquido acquoso, il quale dovea necessariamente contenere i sali di codeina dei due acidi attivi e in parti uguali.

In queste condizioni dunque la codeina non mostra maggior tendenza a combinarsi piuttosto coll'uno che coll'altro dei due acidi attivi.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Luglio 1892.

Sul metodo analitico del precipitato prodotto, in liquidi acidi, dall'idrogeno solforato, nelle comuni analisi per esercizio;

nota di U. ANTONY e L. NICCOLI.

(*Giunta il 30 luglio 1892*).

Nel 1888 uno di noi fece soggetto di tesi di Laurea in chimica lo studio di un metodo per l'esame del gruppo analitico dell'idrogeno solforato (gruppo V, 2ª sudd. e gruppo VI di Fresenius); di

poi abbiamo ripreso insieme questo studio e, poichè il metodo cui siam giunti ci pare risponda all'uopo per semplicità e correttezza, quì ne riferiamo.

Il precipitato prodotto dall' idrogeno solforato, in liquidi acidi per acidi liberi (dopo il 1° reattivo generale acido cloridrico) può, nelle comuni analisi per esercizio, contenere i solfuri di antimonio, stagno, arsenico, oro (od oro metallico), platino, bismuto, piombo, (nei limiti di solubilità del cloruro di piombo), argento (per quanto cloruro di argento può rimanere disciolto nel liquido in cui si fa il trattamento con l'idrogeno solforato), cadmio, rame, mercurio.

Nei metodi più comunemente adottati questo gruppo viene, a mezzo del solfuro ammonico, diviso in due sotto gruppi e cioè:

1° (gruppo V di Fresenius 2ª sudd.) comprendente i solfuri, insolubili nel solfuro ammonico, di rame, cadmio, bismuto, piombo, argento, mercurio;

2° (gruppo VI di Fresenius) comprendente i solfuri, solubili nel solfuro ammonico, di arsenico, antimonio, stagno, oro e platino.

Questa divisione però non è rigorosamente esatta, inquautochè alcuni dei solfuri considerati quali solubili nel solfuro ammonico, non lo sono che parzialmente e in condizioni speciali; laddove altri considerati come insolubili vi sono alquanto solubili di per sè e più se in presenza di altri.

Fra i vari fatti che stanno a comprovare il nostro asserto, citeremo i seguenti:

Relativamente al solfuro di rame Rose ([1]) ebbe già a notare che esso è un poco solubile nel solfuro ammonico e Finkener ([2]) trovò che la sua solubilità è talora aumentata se sono contemporaneamente presenti altri solfuri solubili. Riban ([3]) poi ebbe a notare che la presenza del solfuro di platino aumenta notevolmente la solubilità del solfuro di rame e di tanto che: " *la quantità di* " *rame trascinata nel 1° gruppo (gruppo VI) dal platino è superiore* " *a quella di quest'ultimo metallo* ".

In riguardo al solfuro di platino poi, Riban stesso giunse alle conclusioni seguenti: (V. memoria citata).

([1]) Gmelin-Kraut III, 605.

([2]) Ibidem.

([3]) Bull. Soc. Chem. XX, II, 241.

1° *Il solfuro di platino preso isolatamente o almeno in assenza dei metalli del I gruppo* (VI di Fresenius), *può considerarsi come insolubile nei solfuri o polisolfuri ammoniacali o alcalini; verrebbe quindi a riunirsi al mercurio......*

..... 2° *Che il solfuro di platino può sciogliersi abbondantemente mercè i metalli del 1° gruppo: arsenico, antimonio, stagno ecc........*

3° *Che il solfuro di platino mescolato a tutti quelli del 2° gruppo non è disciolto dal monosolfuro ammonico, ma sensibilmente dal trisolfuro ecc......*

Quanto poi al solfuro d' oro AuS che si ottiene per azione di idrogeno solforato *a freddo*, sopra una soluzione di cloruro aurico, uno di noi [1] fece già notare che esso è insolubile nel solfuro ammonico, il quale ne toglie anzi lo solfo riducendolo a oro metallico e che solo in caso di usare polisolfuro alterato e contenente quindi iposolfito, può passare in soluzione alquanto solfuro d' oro. Ed a tal riguardo è inoltre da por mente che (*Vedi memoria citata*) la formazione di un tal solfuro AuS è dipendente dalla temperatura che può raggiungere il liquido durante la reazione, e che già a 40° si avverte anche deposizione d' oro metallico che evidentemente non vien disciolto dal solfuro ammonico.

Pei soli fatti riguardanti il solfuro di platino, Riban stesso ebbe a proporre nella memoria più volte citata, di ricercare il platino anche insieme al mercurio nel gruppo dei solfuri insolubili nel solfuro ammonico, consigliando anzi, a tal uopo, una serie di reazioni che, fattevi poche variazioni e aggiuntavi la ricerca dell'oro, abbiamo noi pure adottato nel metodo che quì sotto esponiamo.

E da considerazioni analoghe fu indotto il Prof. Tassinari a proporre nei suoi " Precetti d' analisi " (Pisa 1885) di eseguire contemporaneamente la ricerca di mercurio e platino nei gruppi II e III del suo metodo, sul residuo insolubile nell'acido nitrico dell'un gruppo e dell'altro.

Con ciò si è del tutto ovviato agli inconvenienti accennati per l'oro e pel platino, ma resta pur sempre il fatto che, specialmente in presenza del solfuro di platino, anche il solfuro di rame può passare in soluzione e venire ad unirsi ai solfuri di antimonio, stagno, arsenico, intralciando così il regolare processo analitico.

(1) Gazz. chim. 1889, XIX, 545.

Nè varrebbe gran fatto il suggerire l'uso di solfidrati o polisolfuri alcalini nei quali il solfuro di rame è insolubile, inquantochè i solfuri di oro e platino si comportano con essi come col solfuro e polisolfuro ammonico, e di più il solfuro mercurico può parzialmente disciogliersi in essi determinando così una nuova causa di incertezze.

Nel metodo che quì esponiamo abbiamo ovviato agli inconvenienti ora accennati, sottraendo all'azione del solfuro ammonico i solfuri di rame, oro e platino.

Il gruppo dell' idrogeno solforato viene da noi suddiviso in tre sotto gruppi a mezzo del diverso comportamento di questi solfuri cogli acidi cloridrico e nitrico, e cioè:

1° Sottogruppo: Solfuri decomponibili dall'acido cloridrico (solfuri di: antimonio, stagno, bismuto, cadmio, piombo).

2° " Solfuri non attaccati dall' aoido cloridrico ma decomposti dall'acido nitrico. (Solfuri di arsenico, rame).

3° " Solfuri non decomponibili dagli acidi cloridrico e nitrico. (Solfuri di mercurio, platino e oro).

I solfuri del 1° sottogruppo sono con tutta facilità scomposti dall'acido cloridrico di media concentrazione, mentre, com'è noto, l'acido cloridrico anche concentrato non attacca il solfuro d'arsenico, a menochè non si faccia bollire per lungo tempo con acido cloridrico fumante rinnovando l'acido man mano che si volatilizza con che si elimina una quantità non indifferente di cloruro d'arsenico (1); ma queste condizioni nel nostro caso non si verificano in quanto che adopriamo acido cloridrico di media concentrazione (dens.: 1,11) scaldando all'ebollizione solo per pochissimo tempo.

In quanto al solfuro di rame esso è difficilmente attaccato dall' acido cloridrico concentrato e bollente con sviluppo d' idrogeno solforato, deposizione di solfo e formazione di cloruro ramoso (2),

(1) Febling, Handwört. I. 793.
(2) Gmelin-Kraut III, 620.

ma facendo bollire solfuro di rame con acido cloridrico di media concentrazione abbiamo constatato che non passa in soluzione rame, almeno in quantità riconoscibile dall'ammoniaca (che pur ne svela 1 centomillesimo ([1])), nè dal prussiato giallo. Giova però notare, a questo riguardo, che se si tratta il solfuro di rame con acido cloridrico, anche diluito, scaldando in vaso aperto (in una cassula p. es.) allora se ne scioglie ed in quantità non indifferente, ma questo anzichè dipendere da un' azione esercitata dall'acido cloridrico, deve dipendere da chè durante il riscaldamento le particelle più leggere di solfuro di rame salendo a sfiorare la superficie del liquido vengono in contatto dell'aria e quivi si ossidano a solfato passando poi a cloruro. E che ciò sia, lo prova il fatto che facendo il trattamento in una atmosfera di gas inerte o, più semplicemente in un tubo d'assaggio tappato con cotone (come appunto consigliamo) per impedire il movimento dell'aria, otteniamo il resultato negativo di cui sopra è fatto parola.

Ecco il metodo :

Il precipitato dell'idrogeno solforato ottenuto nelle condizioni e con le norme comunemente adottate, si lava accuratamente con acqua addizionata di idrogeno solforato, fino a che l'acqua di lavatura non ha più reazione acida (condizione indispensabile se la soluzione della sostanza fu fatta con acido nitrico), indi si raccoglie in un tubo d'assaggio e si lascia a sè finchè non si è ben depositato. Si decanta allora il liquido sovrastante al precipitato e vi si aggiunge acido cloridrico dei reattivi (dens. : 1,11) circa due volte il volume della massa dei solfuri : si chiude con cotone la bocca del tubo e si scalda facendo bollire per qualche minuto. Si lascia a sè per un poco di tempo e, quando il residuo insolubile si è ben raccolto in fondo al tubo, si decanta il liquido chiaro su di un filtro. Alla massa indisciolta si aggiunge qualche goccia di soluzione d'idrogeno solforato (per rinnovare un'atmosfera solfidrica nell' interno del tubo) e si ripete il trattamento con acido cloridrico nelle identiche condizioni dianzi esposte. Si lascia a sè di nuovo e poi il liquido chiaro si decanta su di un altro filtro (non sul precedente perchè le particelle di solfuro di rame che

([1]) Gerhardt e Chancel. " Trattato d'analisi " (1864) I, 330.

possono essere state trascinate nella prima decantazione, essendo rimaste sul filtro, possono essersi ossidate, e colla nuova decantazione verrebbero ad unirsi tracce di rame alla soluzione cloridrica).

I liquidi di questi due trattamenti , riuniti, verranno esaminati come sarà detto in appresso.

Il residuo insolubile in acido cloridrico , raccolto sul filtro , si lava dapprima con acqua fredda, poi con acqua bollente per asportarne il cloruro di piombo che può essersi formato nel trattamento dianzi eseguito e che può riconoscersi versando cromato potassico nell' acqua di lavatura ; si continua a lisciviare con acqua calda fino a che il liquido di lavaggio non dà più reazione di cloruri col nitrato di argento.

Durante questo trattamento il solfuro di rame non si altera minimamente pur rimanendo in contatto di aria; ciò si deve, probabilmente, allo stato di compattezza che assume dopo l'ebollizione con acido cloridrico.

A tal punto si raccoglie il residuo in un tubo d'assaggio, si decanta il più possibile l'acqua che servì a farvelo cadere e si tratta con acido nitrico dei reattivi (dens.: 1,2) scaldando quasi all'ebollizione. Si decanta il liquido chiaro su di un filtro , si ripete il trattamento se occorre, e i liquidi riuniti si pongono a parte per essere esaminati come sarà detto.

Ciò che non si disciolse in questo trattamento si raccoglie su di un filtro si lava due o tre volte con acqua, poi con idrato ammonico per asportare, e riconoscere poi , il cloruro d'argento che potè formarsi per azione dell'acido cloridrico sul solfuro d'argento; si lava ancora con acqua , indi si pone a seccare sul filtro stesso in stufa a 100°. L' esame di questo residuo si farà come è detto in seguito.

Esame della soluzione cloridrica.— Potrà contenere i cloruri di : antimonio, stagno, bismuto , cadmio , (piombo). Si evapora a secchezza a bagno maria, il residuo si umetta con qualche goccia di idrato ammonico e vi si aggiunge alquanto solfuro ammonico (giallo), rimuovendo con una bacchetta per agevolare il contatto, indi si scalda per un po' di tempo senza far bollire. Dopo raffreddamento si filtra ; nel filtrato avremo ora disciolti il solfo-antimo-

niato e il solfo-stannato ammonico, la parte indisciolta sarà costituita dai solfuri di bismuto, cadmio (e piombo). Conviene por mente, però, che operando come si è detto, se sono presenti contemporaneamente i cloruri di cadmio e di antimonio, può formarsi del solfo-antimoniato di cadmio, giallo-chiaro, insolubile nel solfuro ammonico a freddo e così rimanere l' antimonio nella parte insolubile. A quest'inconveniente però si ovvia con tutta facilità, perchè il solfo-antimoniato di cadmio è prestamente scomposto a caldo dai solventi del solfuro d' antimonio ; basterà quindi ripetere il trattamento con solfuro ammonico scaldando all'ebollizione.

Si filtra : i liquidi dei due trattamenti si uniscono e si esaminano come appresso ; la parte insolubile si lava due o tre volte con acqua bollente.

Esame del filtrato. — Piccola porzione (poche gocce) si pone in una cassula e si fa evaporare a bagno maria. Se vi era solfuro d' antimonio la sua presenza sarà resa manifesta dal colore rosso aranciato del residuo ; qualora però il colore non fosse ben distinto per troppo solfo o solfuro stannico , si riprende il residuo con due o tre goccio di acido cloridrico scaldando leggermente, si raccoglie la soluzione così ottenuta sopra una lastra di platino e vi s'immerge una lastrolina di zinco toccando con essa il platino: si avrà così la macchia nera caratteristica dell'antimonio ridotto.

Il restante liquido si tratta con acido cloridrico fino a reazione decisamente acida , si scalda leggermente e decantato il liquido chiaro, si aggiunge alla massa indisciolta acido cloridrico concentrato scaldando all'ebollizione fino a soluzione completa; di poi si tratta con poco antimonio in polvere e si fa bollire per qualche minuto.

L' aggiunta dell' antimonio ha per scopo di ridurre il cloruro stannico a cloruro stannoso. L' antimonio , infatti , che è appena attaccato dall' acido cloridrico , reagisce col cloruro stannico togliendone cloro , ma non ha nessuna azione sul cloruro stannoso formatosi. È per ciò preferibile allo zinco, comunemente usato, il quale precipitando lo stagno allo stato metallico, importa un successivo trattamento con acido cloridrico ; è preferibile altresì al rame, proposto da Pattinson Muir (1), perchè dalle soluzioni molto

(1) Zeits. f. An. Chem. XXII, 433.

acide e diluite di cloruro stannico può, specialmente all'ebollizione, precipitarne lo stagno allo stato metallico ([1]), ed anche perchè il cloruro ramoso, che necessariamente si forma e rimane sciolto nell'acido cloridrico, può esso stesso ridurre a cloruro mercuroso ([2]) il cloruro mercurico adoperato poi quale reattivo del cloruro stannoso.

Quando il liquido che si è fatto bollire con antimonio è quasi del tutto freddo, si filtra ed al filtrato si aggiungono 2 o 3 gocce di soluzione satura di cloruro mercurico, con che si avrà precipitazione di cloruro mercuroso se nel liquido è contenuto cloruro stannoso. (Questa reazione è distintissima anche in soluzioni diluite fino a contenere 0,1 di stagno metallico per litro).

Esame della parte insolubile nel solfuro ammonico. — Come abbiamo detto, essa potrà contenere i solfuri di bismuto, cadmio (e piombo). Si tratta con la minima quantità di acido nitrico fino ad ottenere soluzione completa, si filtra, se occorre, e al filtrato si aggiunge idrato ammonico in eccesso; con ciò si ha precipitato l'idrato di bismuto e di piombo e nel liquido rimane l'idrato di cadmio disciolto nell'eccedente idrato ammonico. Si filtra, nel filtrato si ricerca il cadmio versandovi idrogeno solforato che darà un precipitato giallo-chiaro. Il precipitato prodotto dall'idrato ammonico si lava, indi fattolo cadere in un tubo e decantata la maggior parte dell'acqua, si tratta con acido solforico dei reattivi (dens.: 1,11) scaldando all'ebollizione.

Con questo trattamento l'idrato di bismuto passa a solfato solubile, e quello di piombo a solfato quasi insolubile nell'acido solforico diluito (1 in 36,500, Fresenius).

Si filtra: il filtrato si tratta con idrato ammonico che ne precipita l'idrato di bismuto, o meglio si versa in una soluzione alcalina di stannito potassico, con la quale, anche per piccole quantità di bismuto, si ha la nota formazione di ossido bismutoso nero. Ciò che rimase indisciolto nell'acido solforico sarà solfato di piombo che può riconoscersi sciogliendolo, dopo averlo lavato, in tartrato ammonico e saggiando poi la soluzione con cromato potassico.

([1]) Gmelin-Kraut III, 127.
([2]) Gmelin-Kraut III, 790.

Esame della soluzione nitrica. — Potrà contenere : nitrato di rame e acido arsenico (o arsenioso). Si evapora a secchezza e si riprende il residuo con acqua leggermente acidulata con acido nitrico; poi vi si versa qualche goccia di nitrato d' argento e, a poco a poco agitando vivamente, dell'acqua ammoniacale. Non appena l'ammoniaca ha saturato l'acido libero , si forma un precipitato rosso di arseniato d'argento (o giallo di arsenito); aggiungendo ora idrato ammonico, l' arseniato passa in soluzione e il liquido assume la colorazione cerulea propria dell'idrato di cuprammonio.

Esame del residuo insolubile. — Potrà essere costituito dai solfuri di mercurio, platino, oro (od oro metallico) (1). Quando è ben secco si stacca dal filtro e si pone in un tubicino d'assaggio (lungo circa mm. 140, diametro interno circa mm. 6) e chiusane l'estremità con cotone allo scopo d' impedire il movimento dell' aria, si scalda al maggior calore di una lampada a gas.

In queste condizioni il solfuro di platino perde la metà del suo solfo e si riduce a solfuro platinoso, il solfuro auroso-aurico si scompone totalmente, sublima solfo e resta indietro oro metallico, il solfuro di mercurio invece sublima dando nella parte fredda del tubo un anello nero, specchiante, caratteristico. Questo sublimato è distintissimo (anche in presenza di molto solfo) se si lascia raffreddare, con che anche per minime quantità di solfuro mercurico si ha un anello bruno , mentre per solo solfo si ha un sublimato cristallino giallo-chiaro; inoltre se poi si scalda moderatamente il sublimato così ottenuto, il solfo, più volatile, si elimina pel primo e lascia indietro il solfuro di mercurio che si volatilizza a temperatura più elevata.

Quando il sublimato formatosi si è raccolto nella parte fredda del tubo ben distinto dal residuo fisso , si rompe il tubo con un colpo di lima e raccolto il residuo in una cassulina si arroventa fortemente all' aria : con ciò anche il solfuro platinoso passa a platino metallico. Il residuo della calcinazione si riprende con acqua di cloro o con poca acqua regia e si evapora a blando calore fino a secchezza, si aggiunge quindi poca acqua e la soluzione così ottenuta si tratta con acido ossalico scaldando all'ebollizione : con

(1) Riban. Bull. de la Soc. chim., l. c.

ciò l'oro si deposita allo stato metallico. Si filtra, il filtrato addizionato di cloruro ammonico si evapora a secchezza a bagno maria; riprendendo ora il residuo con acqua o alcole acquoso rimane indisciolto il cloroplatinato ammonico.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Ricerche sopra la trimetiltetraidrochinolina;

nota di ADOLFO FERRATINI.

(*Giunta il 13 agosto 1892*).

Le esperienze da me eseguite, per avere un derivato chinolinico ben definito dalla base che si ottiene per azione del joduro di metile sugli indoli, non mi hanno dato finora risultati soddisfacenti; non credo perciò utile quì menzionarli, e mi limito soltanto a pubblicare alcuni nuovi fatti riguardanti la così detta trimetiltetraidrochinolina, per rendere noto che continuo a lavorare su tale argomento.

Di questo alcaloide ebbi già ad occuparmi lo scorso anno assieme al Dott. Zatti (1); fu allora dimostrato che la trimetiltetraidrochinolina reagendo con nitrito sodico, cloruro di diazobenzolo ed aldeido benzoica presenta tutti i caratteri delle chinoline idrogenate, le quali hanno un comportamento analogo a quello dell' anilina o delle aniline sostituite.

In questa breve nota comunico alcune nuove esperienze, che rendono sempre più probabile la natura chinolinica della base da me studiata.

Essendo ben conosciuto il modo di decomporsi per distillazione secca degli idrati corrispondenti agli ammonii di alcune basi chinoliniche idrogenate, era interessante di studiare l'azione del calore sull' idrato corrispondente all' jodometilato di trimetiltetraidrochinolina. A. Feer e W. Königs (2) dimostrarono, che l' idrato del

(1) Gazz. chimica, Anno XXI, pag. 309.
(2) Berl. Berichte XVIII, 2383.

composto ammonico della metiltetraidrochinolina si scinde per distillazione secca in alcool metilico e cairolina. In modo analogo Möller [1] per azione del calore sopra l'idrato derivante dal jodometilato di metiltetraidrochinaldina ottenne di nuovo questa base assieme ad alcool metilico. Era quindi da prevedersi che il jodometilato della trimetiltetraidrochinolina avrebbe avuto un comportamento analogo. Difatti, per distillazione secca di questo sale con potassa in polvere, ottenni una base che trattata col joduro di metile, ritorna a dare il composto primitivo.

Facendo poi agire l'acido jodidrico e fosforo in tubo chiuso sopra la trimetiltetraidrochinolina, riuscii a portar via il metile legato all'azoto. Ottenni per tal modo una base secondaria che chiamerò per opportunità *dimetiltetraidrochinolina*. Mi limito per ora a descrivere un suo derivato, ossia la nitrosonitrodimetiltetraidrochinolina che presenta un notevole interesse, essendo ben conosciuti gli analoghi composti della tetraidrochinolina [2] e della tetraidrochinaldina [3] coi quali si trova in armonia anche rispetto al punto di fusione [4].

Questi fatti confermano vie più l'intimo legame che passa tra l'idrobase ottenuta dagli indoli, e le chinoline idrogenate.

Jodidrato della trimetiltetraidrochinolina.

Una parte di trimetildiidrochinolina resa libera dal corrispondente jodidrato puro fu posta in pallone a ricadere con parti dodici di acido cloridrico concentrato. Riscaldando blandamente si aggiungono a poco a poco circa parti tre e mezzo di limatura di stagno. La riduzione è completa solo dopo ventiquattro a trenta ore e si prosegue sino che un sàggio del liquido saturato con potassa ed estratto con etere, lasci per distillazione del solvente un residuo che non arrossi per prolungata esposizione all'aria. Credetti opportuno per esser certo della purezza della base da me prepa-

(1) Liebig's Annalen **242**, 318.

(2) Berl. Berichte XVI, 730.

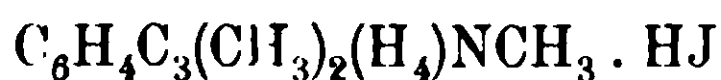
(3) Liebig's Annalen **242**, 314.

(4) La nitrosonitrotetraidrochinolina fonde a 138°, la nitrosonitrotetraidrochinaldina fonde a 152°, e la nitrosonitrodimetiltetraidrochinolina fonde a 154-155°.

rata di analizzarla sotto forma di sale, perchè l' aumento di un atomo di carbonio non determina nella composizione centesimale della *base libera* differenze maggiori di quelle che stanno entro i limiti d'errore d'analisi. Il sale da me scelto fu il *jodidrato*. L'ottenni facilmente facendo agire sulla base libera l' acido jodidrico della densità 1,27. La combinazione avviene subito con forte sviluppo di calore. Il tutto si rapprende in una massa cristallina giallastra, che venne purificata con tre successive cristallizzazioni dall'alcool.

Il jodidrato così ottenuto si presenza sotto forma di piccoli cristallini bianchi di forma prismatica allungata ed intrecciati tra di loro. Fondono a 198° in un liquido limpido senza decomposizione.

L' analisi diede numeri che corrispondono a quelli richiesti dal *jodidrato d'una trimetiltetraidrochinolina.*

$$C_6H_4C_3(CH_3)_2(H_4)NCH_3 . HJ$$

0,2421 gr. di sostanza seccata nel vuoto dettero 0,4254 gr. di CO_2 e 0,1400 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{18}NJ$
C	47,91	47,52
H	6,42	5,94

Distillazione del jodometilato

della trimetiltetraidrochinolina con potassa.

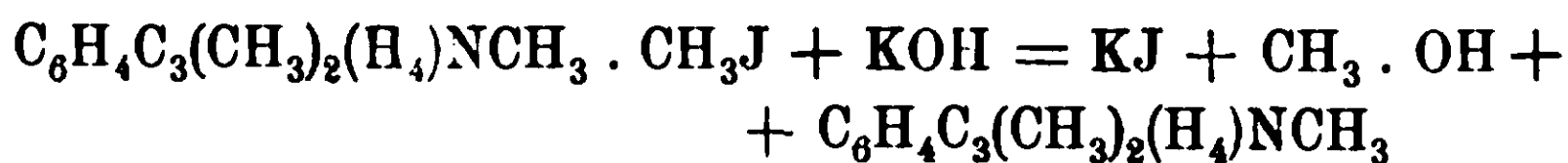
Invece di porre in libertà con ossido d' argento umido l' idrato dell'ammonio, e poi sperimentare sopra questo l'azione del calore, credetti più conveniente sottoporre direttamente a distillazione secca il jodometilato impastato con potassa in polvere. Una parte di questo composto venne mescolata mediante poche goccie di acqua con quattro parti di potassa in polvere, entro stortina di vetro poco fusibile.

Il collo della stortina era in comunicazione con una canna da refrigerante raffreddata per mezzo di acqua corrente. Il riscaldamento si eseguì tenendo la stortina immersa entro bagno ad olio

Innalzando a poco a poco la temperatura, cominciò a distillare dell'acqua, e poi tra 260-280° (temperatura esterna del bagno ad olio) passa una sostanza oleosa più leggiera dell'acqua, e che possiede l' odore caratteristico delle chinoline idrogenate. Lo stillato si raccoglie entro piccolo palloncino collettore. Verso la fine dell' operazione si innalza maggiormente la temperatura, riscaldando a bagno di lega fino oltre i 350°. Il prodotto della distillazione fu estratto con etere; l'etere abbandonò una base oleosa, salificabile coli' acido cloridrico diluito, e che possiede l' odore ben noto della trimetiltetraidrochinolina.

Questa base fu chiusa in tubo con eccesso di joduro di metile, e la reazione cominciata già a freddo, si completò riscaldando per tre ore il tubo a b. m.. Si ottiene in tal modo una massa cristallina bianco-giallastra che dopo scacciato l' eccesso di joduro di metile si trasporta sul filtro con etere anidro. Presenta tutti i caratteri degli ammonii composti, e cristallizzata molte volte dall' alcool assoluto si volatilizza senza fondere a 250-251°, come appunto fa il jodometilato della trimetiltetraidrochinolina.

La reazione procede quindi nel modo più semplice, e corrisponde all' analogo comportamento dei composti ammonii della metiltetraidrochinolina e della metiltetraidrochinaldina [1]. L'azione della potassa sul jodometilato della trimetiltetraidrochinolina si potrà rappresentare colla seguente equazione:

$$C_6H_4C_3(CH_3)_2(H_4)NCH_3 \cdot CH_3J + KOH = KJ + CH_3 \cdot OH + \\ + C_6H_4C_3(CH_3)_2(H_4)NCH_3$$

Azione dell' acido jodidrico e fosforo sulla trimetiltetraidrochinolina.

Gr. otto di trimetiltetraidrochinolina furono sottoposti in tubo chiuso all'azione dell'acido jodidrico e fosforo. Ogni tubo conteneva gr. due di base e gr. 10 di acido jodidrico della densità 1,27, e gr. uno di fosforo amorfo. L'azione del calore durò circa sei ore, e la temperatura fu spinta fino a 250°. Il contenuto dei tubi è

[1] Berl. Berichte, Liebig's Annalen, loco citato.

per lo più un liquido bruno con poca sostanza resinosa, e piccole quantità di un prodotto cristallizzato giallastro. Distillando il tutto a b. m. si ottiene una piccola quantità di joduro di metile. Reso il liquido fortemente alcalino si distilla poi in corrente di vapore acqueo. Passa una base oleosa senza colore e più leggiera dell'acqua che è accompagnata da prodotti secondarii della reazione, i quali hanno un marcatissimo odore aromatico. Si estrae con etere, e questo solvente distillato lascia indietro un prodotto oleoso, che reagisce coll'acido nitroso come una base secondaria.

Per spiegare l' andamento della reazione mi limiterò per ora a descrivere il derivato nitroso-nitrico della nuova base che è analogo ai composti che A. Feer e Möller ottennero dalla tetraidrochinolina e dalla tetraidrochinaldina, agitando le corrispondenti nitrosammine con una soluzione diluita di acido nitrico ([1]).

Gr. quattro del prodotto greggio furono trattati con acido cloridrico diluito; si dibatte con etere per portar via una piccola parte che rimane indisciolta, e si tratta il liquido acido con un forte eccesso di nitrito sodico raffreddando a 0°. Il liquido diventa di colore bruno-cupo per formazione di un olio brunastro, che si estrae dibattendo molte volte ed a lungo con etere.

Per distillazione dell' etere rimane indietro un prodotto oleoso, che dopo poche ore si rapprende in massa cristallina giallo-rossastra. Si purifica cristallizzandolo ripetutamente dall' alcool; il prodotto così ottenuto si presenta sotto forma di tavolette prismatiche lucenti, larghe e sottili, di un bel colore giallo-dorato, solubilissime nel benzolo ed insolubili nell' acqua. Fonde a 154-155° con leggiera decomposizione. Questo composto offre in modo ben caratteristico la reazione di Liebermann.

L'analisi diede risultati concordanti con la formola:

$$C_{11}H_{13}N(NO)(NO_2)$$

I. 0,2160 gr. di sostanza seccata nel vuoto diedero 0,4418 gr. di CO_2 e 0,1098 gr. di H_2O.

II. 0,2180 gr. di sostanza dettero 0,4455 gr. di CO_2 e 0,1124 gr. di H_2O.

([1]) Berl. Berichte, Liebig's Annalen, loco citato.

III. 0,2208 gr. di sostanza diedero 0,4556 gr. di CO_2 e 0,1164 gr. di H_2O [1].

IV. 0,2138 gr. di sostanza diedero 33,4 cc. di azoto, misurati a 16°,6 ed a 756 mm.

V. 0,1662 gr. di sostanza diedero 26 cc. di azoto, misurati a 23° e 757,2 mm.

In 100 parti :

	trovato					calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O_3$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	55,78	55,73	56,26	—	—	56,17
H	5,65	5,73	5,85	—	—	5,53
N	—	—	—	18,39	18,05	17,87

È quindi fuor di dubbio che la trimetiltetraidrochinolina per azione di acido jodidrico e fosforo in tubo chiuso ad alta temperatura, perde il metile legato all'azoto, trasformandosi in una base secondaria che chiamerò *dimetiltetraidrochinolina*

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2(H_4)NH$$

enza pretendere però di esprimere con questo nome la sua costituzione chimica.

Il derivato nitroso-nitrico or descritto è perciò la corrispondente nitronitrosammina.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Ricerche sulla tetraidroisochinolina;

nota di ADOLFO FERRATINI.

(*Giunta il 13 agosto 1892*).

Nel precedente lavoro ebbi ad occuparmi dell' azione della potassa sopra il jodometilato della trimetiltetraidrochinolina. Avendo dimostrato che il suo modo di decomporsi è analogo a quello che

[1] La sostanza brucia con grande difficoltà. L'analisi N. 3 fu eseguita bruciando la sostanza con oromato di piombo.

si è osservato pei corrispondenti derivati della metiltetraidrochinolina e della metiltetraidrochinaldina, credetti interessante di estendere questi studii anche al jodometilato della metiltetraidroisochinolina.

Questo composto, finora non conosciuto, fu preparato da me per azione del joduro di metile sopra la isochinolina ridotta secondo il metodo di Hoogewerff e van Dorp che primi, or sono alcuni anni, studiarono questo alcaloide ([1]).

Si poteva supporre che il jodometilato della metiltetraidroisochinolina avesse, nella sua decomposizione con potassa solida, un comportamento analogo a quello della metiltetraidrochinolina ([2]), o forse più ancora a quello dei jodometilati della serie piperidinica ([3]) e pirrolidinica ([4]).

Nella prima ipotesi si sarebbe ottenuta una base da cui dovevasi per azione del joduro di metile far ritorno all' jodometilato primitivo; nel secondo caso si sarebbe giunti ad un idrocarburo dopo l' eliminazione sotto forma ammonica dell' azoto della tetraidroisochinolina

La piccola quantità del costoso materiale su cui furono eseguite le ricerche preliminari, non permise di poter definire l'andamento della reazione che parrebbe non armonizzare con nessuna delle due ipotesi menzionate.

È fuor di questione però, che per l' ammonio da me ottenuto, il modo di reagire non è così semplice come per il jodometilato della metiltetraidrochinolina, e che la reazione, o non si compio affatto nel primo senso, od almeno solo in linea molto secondaria.

Nella distillazione secca con potassa ottenni una base energica, da cui si può avere un cloroplatinato cristallino, ed un cloroaurato che solidifica solo dopo molto tempo. Per azione del joduro di metile sopra questa base non si fa ritorno al jodometilato primitivo, ma si ottiene invece un composto ammonico che è l'omologo superiore dell'jodometilato della metiltetraidroisochinolina.

La distillazione secca con potassa pone in libertà da questo

([1]) Recueil des travaux chimiques des Pay-Bas 5, 310.

([2]) Berl. Berichte XVIII, 2383.

([3]) Berl. Berichte XIV, 659.

([4]) Gazz. chim. XV, 497.

nuovo composto ammonico una base solida, che salifica con acido cloridrico dando subito con cloruro d'oro un cloroaurato cristallino.

Le ricerche che intraprenderò su questo argomento mi condurranno forse a risultati molto interessanti.

Riduzione dell'isochinolina.

Delle norme seguite dai signori Hoogewerff e van Dorp sia nella riduzione, sia nel complesso del lavoro, io non conosco più di quanto si trova pubblicato come resoconto nei Berichte del 1887, e nella 2ª edizione del trattato del Beilstein, non avendo potuto procurarmi il lavoro originale che si trova nel Recueil des travaux chimiques des Pay-Bas.

Una parte di isochinolina fu disciolta in parti 12 di acido cloridrico concentrato, aggiungendo a poco a poco parti tre e mezzo di limatura di stagno. La riduzione durò circa venti ore, scaldando leggiermente entro pallone munito di refrigerante a ricaduta.

Saturando il liquido con potassa, fino a renderlo fortemente alcalino, passa per distillazione in corrente di vapore, un prodotto oleoso, più pesante dell' acqua, e che si estrae con etere. Distillando l' etere rimane addietro una base oleosa, in cui si avverte ncora ben manifesto l'odore di isochinolina inalterata.

Per separare quindi la base tetraidrogenata dalla parte non ridotta, pensai di servirmi della proprietà [1] che hanno le chinoline ed isochinoline idrogenate di comportarsi come basi energiche, assorbendo cioè l'acido carbonico.

Invece quindi di saturar lo stillato con acido cloridrico e purificare il composto per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'alcool, fino a raggiungere il punto di fusione 195-197° come prescrivono gli autori citati, io credetti più opportuno di purificare il mio prodotto, passando attraverso il carbonato della base ridotta. — Questo sale fu da me ottenuto collo stesso procedimento adoperato da Bamberger per preparare il carbonato della tetraidrochinolina [2].

[1] Hoogewerff e van Dorp avevano già notato che la tetraidroisochinolina è capace di assorbire l'acido carbonico dell'aria atmosferica.

[2] Beri. Berichte XXII, 352.

Disciolsi in etere solforico il prodotto della riduzione, e feci gorgogliare per tre o quattro ore acido carbonico umido dentro la soluzione eterea raffreddata a 0°. Dopo meno di un' ora si comincia a deporre il carbonato sotto forma di croste cristalline, che aderiscono alle pareti del vaso. Questo composto raccolto su filtro, lavato con etere anidro, e seccato nel vuoto, si presenta sotto forma di una massa cristallina leggierissima che fonde a 80-81°. È solubile nell' acqua a caldo, poco solubile a freddo, lasciato nel vuoto si mantiene lungo tempo inalterato, ma esposto all'aria, ingiallisce rapidamente. Dal liquido etereo filtrato si può ricuperare la parte della base non idrogenata, e su questa ripetere la riduzione.

Dal carbonato ottenuto col metodo descritto, posi in libertà la base rendendo il liquido fortemente alcalino. Distillando in corrente di vaporo acqueo passa un prodotto oleoso più pesante dell' acqua, che separai seguendo i soliti metodi. Ebbi così pochi grammi di tetraidroisochinolina, di cui fu mia cura sperimentare la purezza riscontrando ad una ad una le proprietà descritte da Hoogewerff e van Dorp. Riduce le soluzioni dei sali di argento, e con cloruro di platino fornisce un cloroplatinato, che fonde esattamente a 231-232°, come prescrivono i citati autori. Trattando la mia base in soluzione acida con nitrito sodico in eccesso, ottenni un prodotto oleoso solubile nell' ètere, che non solidifica neppure lasciato a sè per lungo tempo e che, secondo i due chimici olandesi, è la nitrosoammina corrispondente.

M' accertai ancora che la base da me ottenuta non conteneva tetraidrochinolina, esperimentandola come prescrivo Bamberger col cloruro di diazobenzolo (1), che in presenza anche di piccole quantità di chinolina idrogenata darebbe una caratteristica colorazione.

Jodometilato della metiltetraidroisochinolina.

Quattro grammi di base furono posti in palloncino munito di lungo refrigerante a ricadere, tenuto immerso in acqua fredda; a goccia a goccia vi si fa cader sopra joduro di metile per mezzo di imbuto a chiavetta. Il joduro di metile reagisce con energia

(1) Liebig's Annalen 257, 27.

sopra la base, con sviluppo di calore, e con formazione di una sostanza solida cristallina. Quando l'azione spontanea è terminata, si versa un eccesso di joduro di metile, e si riscalda il contenuto del palloncino per circa dieci minuti a b. m.. Il prodotto della reazione si presenta sotto forma di una massa gommosa mista a sostanza cristallina; si scioglie in acqua, e reso il liquido alcalino si distilla in corrente di vapore. Passa una base oleosa più pesante dell' acqua, che non è che la metiltetraidroisochinolina formatasi allo stato di jodidrato assieme al corrispondente jodometilato, che ha i caratteri di composto quaternario. Questo rimane nel pallone, e si ricava facilmente concentrando il liquido alcalino. Per raffreddamento si separa in squamette cristalline madreperlacee che vengono raccolte alla pompa.

La base che distilla unitamente a vapor acqueo viene estratta con etere. Dall' etere si ottiene un residuo oleoso, la metiltetraidroisochinolina, di cui non credetti per ora opportuno studiare le proprietà. Facendo agire sopra questa base nuovamente il joduro di metile, seguendo il procedimento sopraindicato, si ha un prodotto che cristallizza in laminette che vengono purificate dall' alcool. Il prodotto puro si presenta sotto forma di squamette bianche lucenti, che per esposizione all' aria ingialliscono facilmente. Fonde a 189^0 in un liquido limpido. Possiede tutti i caratteri dei sali ammonii quaternarii organici.

L'analisi condusse a numeri concordanti con la formola

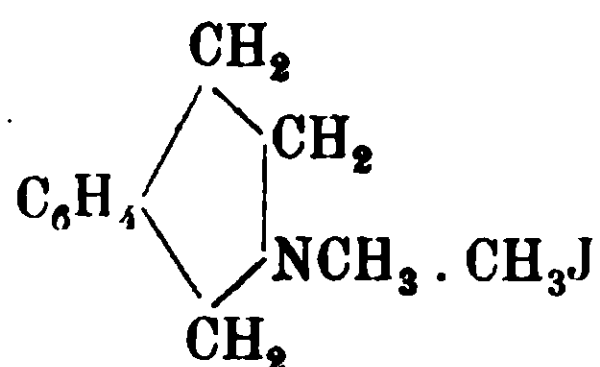
$$C_9H_{10}NCH_3 . CH_3J$$

0,2558 gr. di sostanza seccata nel vuoto diedero 0,4274 gr. di CO_2 e 0.1364 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}NJ$
C	45,57	45,67
H	5,92	5,53

La sua costituziono sarà da esprimersi nel seguente modo:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l} CH_2 \\ \quad\; \big| \; CH_2 \\ \quad\; \big| \; NCH_3 \, . \, CH_3J \\ CH_2 \end{array}\right.$$

Una porzione del composto jodurato ora descritto, fu agitata in soluzione acquosa con cloruro d' argento di recente precipitato, fino a trasformazione completa. Del cloruro gommoso e deliquescente ottenuto per evaporazione a b. m. del liquido separato per filtrazione, ho preparato il cloroaurato ed il cloroplatinato.

Cloroaurato.

Una porzione della soluzione acquosa del cloruro, dopo averla leggiermente resa acida per addizione di acido cloridrico diluito, fu trattata con un eccesso di cloruro d'oro.

Si ottiene un precipitato giallo cristallino, che ricristallizzato dall'acqua bollente acidulata, in cui è molto poco solubile, si separa sotto forma di laminette cristalline splendenti, di color giallo chiaro che fondono a 184-185°.

Una determinazione di oro condusse a risultamenti concordanti colla formola

$$C_{11}H_{16}NCl \, . \, AuCl_3$$

0,1882 gr. di sostanza secca nel vuoto diedero 0,0738 gr. di oro metallico.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}NCl \, . \, AuCl_3$
Au	39,21	39,22

Cloroplatinato.

Una seconda porzione della soluzione acquosa del cloruro, dopo acidificatala leggiermente con acido cloridrico, venne trattata con un eccesso di cloruro platinico. Si separa subito un bel composto

cristallino che si purifica ricristallizzandolo dall'acqua bollente acidulata, in cui è abbastanza solubile. Per raffreddamento si depongono bellissimi aghetti di colore giallo-aranciato, che fondono in liquido bruno decomponendosi a 228°.

Una determinazione di platino dette risultati che concordano colla formola

$$(C_{11}H_{16}NCl)_2PtCl_4$$

0,0616 gr. di sostanza seccata nel vuoto diedero 0,0164 gr. di platino metallico.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{16}NCl)_2PtCl_4$
Pt	26,62	26,57

Azione della potassa sull' jodometilato della metiltetraidroisochinolina.

Per questa operazione adoperai il jodometilato ottenuto direttamente dalla tetraidroisochinolina, e purificato una sola volta per riprecipitazione con etere dalla soluzione alcoolica. Grammi 3,3 del prodotto vennero, entro stortina di vetro poco solubile, impastati con poche goccie di acqua, assieme a quattro volte il loro peso di potassa in polvere. I prodotti di decomposizione arrivavano entro un piccolo collettore raffreddato energicamente da un continuo getto di acqua. Al collettore tubulato era unito per mezzo di squadra di vetro, un piccolo tubo a bolle a forma di U, contenente poco acido cloridrico diluito. Il riscaldamento fu eseguito dapprima in bagno ad olio. A 220° comincia dapprima a passar acqua assieme a goccioline oleose, e mantenendo costante la temperatura tra 220-230° (temperatura del bagno ad olio) la distillazione prosegne tranquillamente, senza svolgersi di gas. Alla fine dell'operazione si riscaldò sino verso i 300°, e poi a temperatura anche maggiore in bagno di lega, fino a fusione della stortina. Il conteuuto della storta ha aspetto di una massa omogenea, trasparente, poco colorata; ciò che starebbe ad indicare un andamento molto netto nella reazione.

Lo stillato che ha odore basico e fortissima reazione alcalina,

venne sciolto nell' acido cloridrico diluito, e la soluzione acida estratta con etere.

Dall'etere distillato rimane indietro una sostanza bruna, d'odore empireumatico, in sì tenue quantità da non permettere ulteriori ricerche.

La porzione salificata si evapora a b. m. unitamente alla soluzione cloridrica contenuta nel tubo ad U. Rimane un cloridrato denso gommoso, che non solidifica neppure lasciato nel vuoto. La soluzione acquosa di questo cloridrato acidificata leggiermente con acido cloridrico, dà subito con cloruro di platino un composto cristallino, e con cloruro d'oro un cloroaurato oleoso, che solidifica solo dopo averlo lasciato a sè per alcuni giorni.

Dalla soluzione acquosa di questo cloridrato, resa fortemente alcalina con potassa, si ottiene per distillazione in corrente di vapore acqueo, una sostanza oleosa più leggiera dell' acqua, che si estrae con etere; dall' etere seccato su potassa rimane addietro un residuo oleoso sopra cui si fa agire nuovamente il joduro d metile.

Jodometilato dalla formola $C_{12}H_{18}NJ$.

Per mezzo di imbuto a chiavetta, si fa cadere a goccia a goccia joduro di metile sopra la base posta in palloncino munito di refrigerante a ricadere. La reazione molto energica avviene con sviluppo di calore, proiezione di sostanza, e separazione di un composto cristallino; è bene quindi dapprima raffreddare a 0°, e poi aggiunto un eccesso di joduro di metile, riscaldare per 10 minuti a b. m..

Scacciato l'eccesso del reattivo, si trasporta su filtro con etere anidro il contenuto del palloncino, e si cristallizza il prodotto dall'acool assoluto. Il composto puro ha l'aspetto di tavolette lungho rettangolari, che rammolliscono fortemente abbrunendo sopra 191°, e scaldando lentamente fondono in liquido scuro a 200-201°. Ha il comportamento dei sali ammonii quaternarii, e l'analisi condusse a numeri concordanti con la formola

$$C_{12}H_{18}NJ$$

che, come si vede, contiene un CH_2 in più del jodometilato di metiltetraidroisochinolina.

0,2632 gr. di sostanza seccata nel vuoto diedero 0,4558 gr. di CO_2 e 0,1480 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{18}NJ$
C	47,23	47,52
H	6,25	5,94

Era interessante di studiare il comportamento anche di questo nuovo sale con la potassa.

A questo scopo 0,75 gr. del composto furono impastati con potassa in polvere, entro piccola stortina di vetro poco fusibile, aggiungendo poche goccie di acqua. L'apparecchio è perfettamente simile a quello descritto per la precedente decomposizione. Riscaldando in bagno ad olio, verso i 250° si ha distillazione di acqua assieme ad un prodotto oleoso, che solidifica entro il piccolo collettore. Non si osserva durante tutta l'operazione che procede molto tranquilla, veruno svolgimento di gas, e la massa che rimane dopo la distillazione entro la stortina è trasparente, omogenea e poco colorata.

Lo stillato ha odore basico, e reazione fortemente alcalina; si satura con acido cloridrico, e siccome anche in questo caso non vi ha soluzione completa, si porta via con etere la piccola porzione insolubile. L'etere distillato abbandona una piccolissima quantità di sostanza verdastra, che ha uno speciale odore empireumatico.

La soluzione cloridrica portata a secco a b. m. dà un cloridrato, che posto nel vuoto cristallizza per massima parte. Da questo cloridrato disciolto in acqua e decomposto con potassa, si separa una piccola quantità di una base solida in fiocchi bianchi, amorfi, solubili nell'etere.

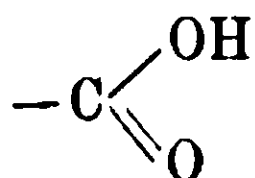
La soluzione del cloridrato resa leggiermente acida pare non precipiti con cloruro platinico, mentre invece con cloruro di oro fornisce subito nn cloroaurato cristallino di color giallo, che così impuro fonde a 105°.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sulla struttura chimica delle ossime isomere alifatiche. Risposta ai signori A. Hantzsch e V. Meyer;

di G MINUNNI.

In una memoria pubblicata di recente (1) il signor Hantzsch ha comunicato i risultati di uno studio sulle costanti di affinità di taluni acidi ossimmidici appartenenti in gran parte alla serie alifatica. Egli considera i risultati ottenuti come una prova dell'identica struttura dei composti presi in esame; questi conterrebbero tutti il gruppo

$$-C\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

e per conseguenza la mia teoria strutturistica non sarebbe in grado, secondo il signor Hantzsch, di spiegare le isomerie in questione.

Prima di discutere i risultati delle esperienze di Hantzsch e Miolati, io devo per necessità esaminare brevemente le applicazioni della mia teoria alle isomerie delle ossime alifatiche.

Non discuterò l'interpretazione stereochimica, perchè le mie ricerche sperimentali (2) sulla formazione del benzonitrile dall'α-benzaldossima hanno dimostrato in modo evidente che le formolo geometriche attribuite alle ossime da Hantzsch e Werner, da Meyer ed Auwers sono del tutto erronee e che per spiegare le isomerie di questi corpi si deve necessariamente ricorrere ad un'ipotesi strutturistica.

---

(1) Ueber die Beziehungen zwischen der Konfigoration und den Affinitäts grössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen. Von A. Hantzsch und A. Miolati. — Zeitschrift für pbysik. Chemie, X, 1.

(2) Questa Gazz. **22**, II, 174. Ho in corso nuove esperienze sull'azione dell'acido cloridrico gassoso sui derivati benzoilici ed acetilici delle α-ossime. Seguendo il metodo già descritto sono riuscito a sdoppiare il derivato benzoilico dell'α-m-nitrobenzaldossima in acido benzoico e m-nitrobenzonitrile.

Il primo caso d' isomeria di ossime alifatiche è quello scoperto da Piutti (1), il quale, trattando l' etere ossalacetico con idrossilammina, ottenne un etere ossimmidosuccinico isomero di quello ottenuto da Ebert (2) per l'azione dell'acido nitroso sull'etere succinilosuccinico. Attualmente si conoscono anche due acidi ossimmidosuccinici (3), due acidi diossimmidosuccinici (4), due clorogliossime (5), due acidi diossimmidopropionici (6) e finalmente due eteri diossimmidobutirrici (7).

Secondo il principio fondamentale della mia teoria ogni sostanza organica contenente la catena

$$X = C—C = X$$

in cui X rappresenta un atomo polivalente qualsiasi, può trasformarsi in un isomero; nella trasposizione molecolare io ammetto che la catena suindicata si trasformi nel nucleo

$$\begin{array}{ll} C & — X \\ \| & \quad | \\ C & — X \end{array}$$

Le diossime e le monossime alifatiche, di cui si conoscono attualmente gl'isomeri, contengono senza eccezione la catena

$$X = C—C = N$$

Nell'etere e nell'acido ossimmidosuccinici normali al posto di X si trova un atomo di ossigeno, nella clorogliossima normale un secondo atomo di azoto. Le diossime normali dell'acido succinico, dell'acido propionico e dell' acido butirrico contengono le due catene

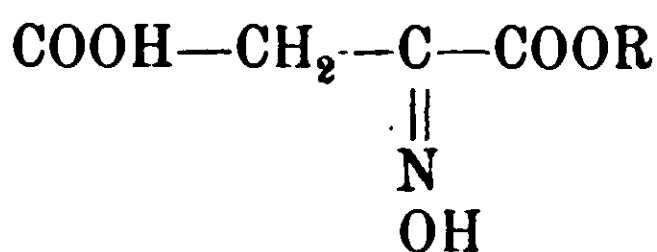
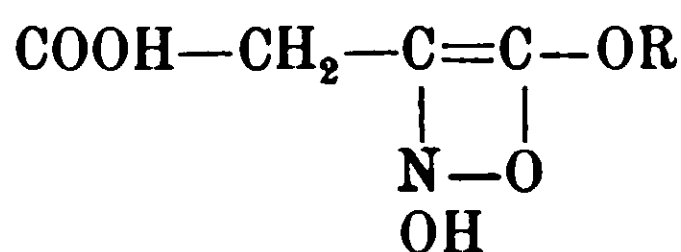
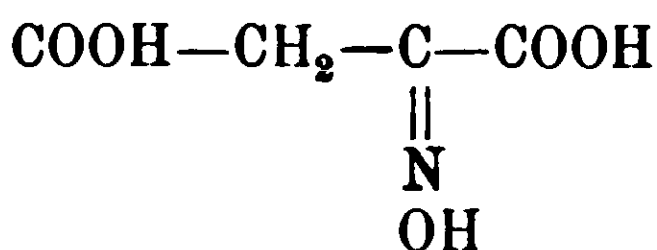
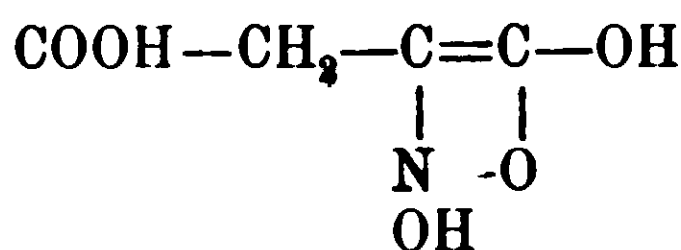
$$O = C—C = N \qquad \text{ed} \qquad N = C—C = N$$

(1) Questa Gazz. t. XVIII, 466.
(2) Annalen d. Chemie 229, 65.
(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XXIV, 1198.
(4) „ „ „ „ t. XXIV, 1215.
(5) „ „ „ „ t. XXV, 705.
(6) „ „ „ „ t. XXV, 904.
(7) „ „ „ „ t. XXV, 2142.

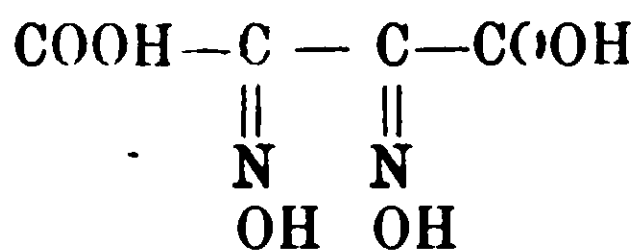
L'ossima normale dell'acido benzoilformico contiene le due catene

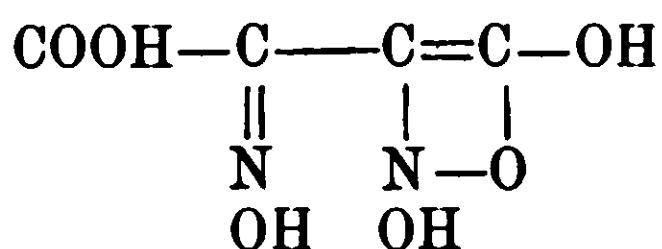
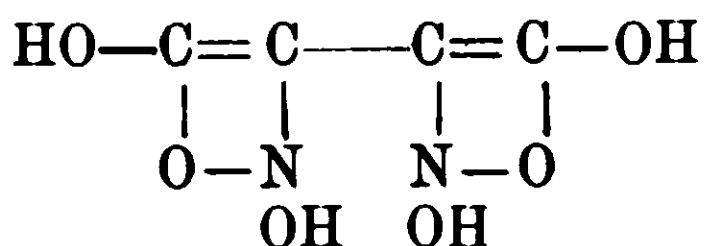
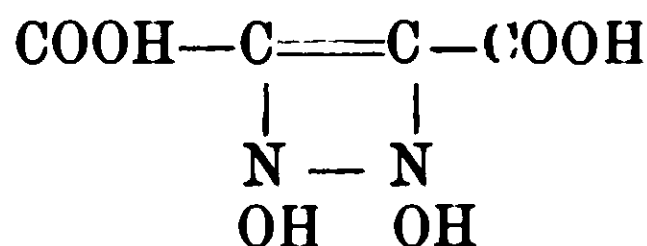
$$C = C—C = N \quad e \quad O = C—C = N$$

L'esistenza di isomeri delle ossime or ora menzionate è dunque prevista dalla teoria strutturistica, come del resto ho già fatto rilevare in precedenti pubblicazioni.

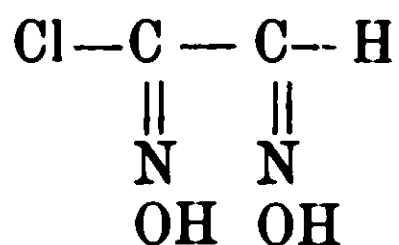
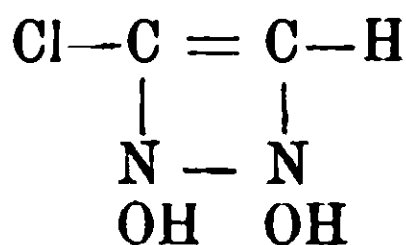
Ai due eteri ed ai due acidi ossimmidosuccinici isomeri, che questa teoria prevede, competono rispettivamente le seguenti formole di struttura:

```
COOH—CH2—C—COOR          COOH—CH2—C=C—OR
          ||                       |  |
          N                        N—O
          OH                       OH
   I. Etere normale             II. Isoetere

COOH—CH2—C—COOH          COOH—CH2—C=C—OH
          ||                       |  |
          N                        N—O
          OH                       OH
   III. Acido normale           IV. Isoacido
```

La formola I compete all' etere di Piutti fus. a 54^0, perchè il più stabile; infatti si ottiene dall' etere di Ebert per trattamento con acido solforico concentrato in soluzione eterea, oppure con cloruro di acetile o con anidride acetica ed acqua. All' etere di Ebert fus. a 107^0 spetta la formola II. All' acido ossimmidosuccinico fus a 88^0 che si ottiene per saponificazione dell'etere di Piutti, compete la formola III, ed al suo isomero fus. a 125^0 la formola IV. L'acido fus. a 88^0 è infatti il più stabile perchè si forma dall'isomero per l'azione dell'acido solforico, del cloruro di acetile ed acqua, e dell'anidride acetica ed acqua.

L'acido diossimmidosuccinico normale

```
COOH—C — C—COOH
     ||   ||
     N    N
     OH   OH
        I
```

può trasformarsi in tre isomeri:

```
COOH—C——C=C—OH
     ||   |  |
     N    N—O
     OH   OH
       II
```

```
HO—C= C——C= C—OH          COOH—C===C—COOH
   |  |   |  |                 |   |
   O—N    N—O                  N — N
     OH   OH                   OH  OH
      III                        IV
```

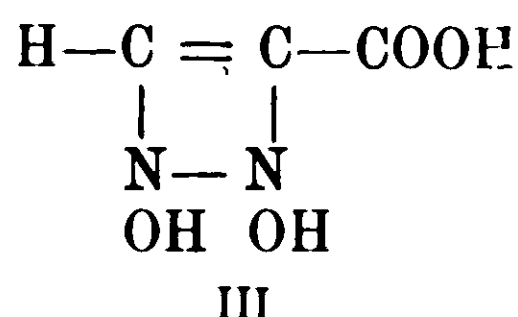
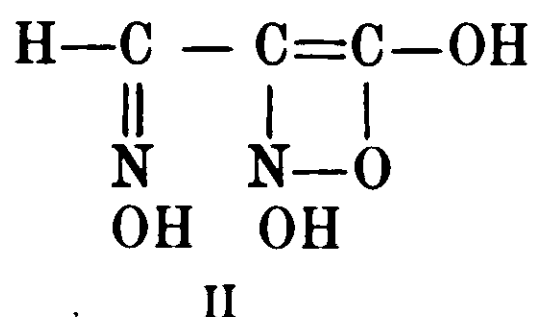
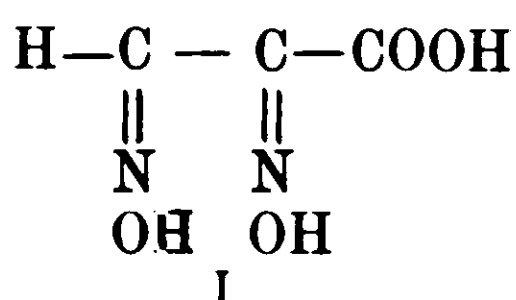
Finora si conoscono con certezza due acidi diossimmidosuccinici isomeri; si conosce inoltre un composto acetilico che molto probabilmente è il derivato di una terza diossima, perchè diverso dai derivati acetilici delle due diossime conosciute. La cosidetta ββ-diossima, che si forma direttamente per azione del cloridrato di idrossilammina sul diossitartrato sodico, è la meno stabile; essa si trasforma con grande facilità, anche spontaneamente, nella cosidetta αα-diossima, alla quale compete perciò secondo ogni probabilità la formola I. I pochi fatti finora noti non permettono di stabilire la struttura della ββ-diossima e del derivato acetilico della terza diossima.

Secondo Hantzsch e Werner dovrebbero esistere quattro clorogliossime isomere; se ne conoscono invece soltanto due conformemente a quanto prevede la mia teoria.

```
Cl—C — C— H                 Cl—C = C—H
   ||  ||                       |   |
   N   N                        N — N
   OH  OH                       OH  OH
I Clorogliossima normale    II Isoclorogliossima
```

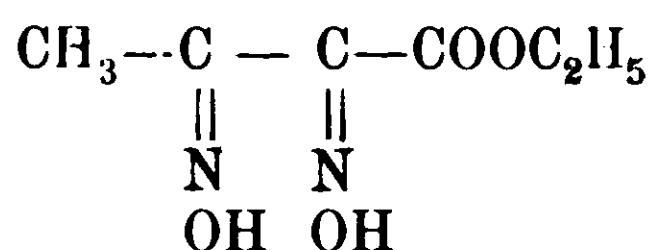
Trattando l'idrato di cloralio con cloridrato d'idrossilammina e carbonato sodico si ottiene una clorogliossima fus. a 114° che per l'azione dell'acido cloridrico gassoso in soluzione eterea si trasforma in un isomero fus. a 161°. Quest' ultimo trattato con gli alcali diluiti si trasforma alla sua volta nella gliossima primitiva. In base a questi fatti non è possibile decidere a quale delle due clorogliossime competa la formola di struttura normale.

Gli acidi diossimmidopropionici possono esistere in tre modificazioni:

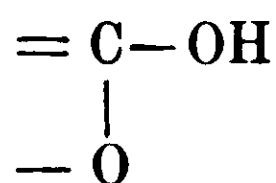
```
H—C — C—COOH
  ||    ||
  N     N
  OH    OH
      I
```

```
H—C — C=C—OH          H—C = C—COOH
  ||    |   |               |    |
  N     N—O                 N— N
  OH    OH                  OH   OH
     II                        III
```

Finora si conoscono due acidi isomeri ottenuti da Söderbaum per l' azione dell' idrossilammina sull' acido dibromopiruvico. La diossima fus. a 172^0 è la più stabile e perciò le compete la formola I.

L'etere diossimmidobutirrico normale

```
CH3—C — C—COOC2H5
    ||    ||
    N     N
    OH    OH
```

può anche trasformarsi in due isomeri a struttura diversa. Partendo dall'etere acetoacetico Nussberger ha già ottenuto due eteri diossimmidobutirrici isomeri.

Contro l'ipotesi che gli isoacidi ossimmidici contengano il gruppo

```
= C—OH
  |
— O
```

che propongo di chiamare *isocarbossile*, non parla pel momento nessun fatto. È anzi opportuno ricordare in proposito che J. Wislicenus ([1]), Cannizzaro ([2]), Anschütz ([3]), Kekulé ([4]), Graebe ([4]) ed

([1]) Annalen d. Chemie, t. **166**, 3.

([2]) Gazz. Chim. t. IV, 446; Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. VII, 1103.

([3]) Annalen d. Chemie, t. **239**, 161; Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. XX, 1382.

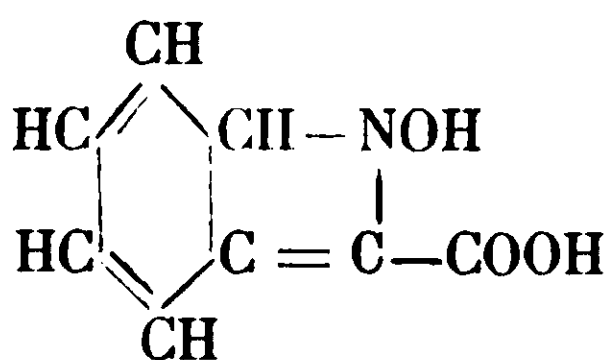
([4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. t. II, 611.

altri chimici considerarono già come probabile la presenza dell'i-socarbossile in taluni acidi organici.

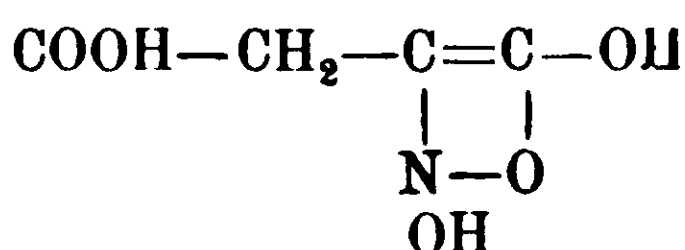
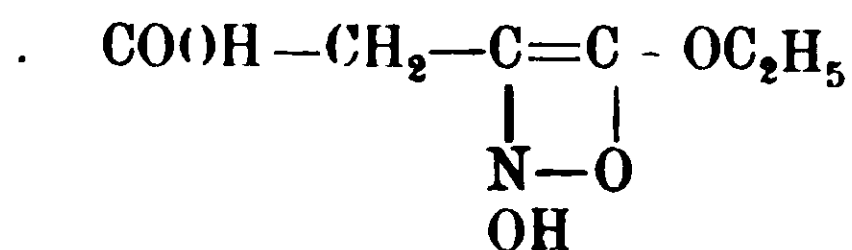
Il signor Hantzsch ha trovato che i valori delle costanti di affinità degli acidi ossimmidici normali differiscono di poco da quelli delle costanti degli isoacidi. Così, ad esempio, la costante di una delle ossime dell'acido benzoilformico è soltanto dieci volte maggiore di quella dell'isomero; la costante dell'etere β-ossimmidosuccinico non è che circa trenta volte maggiore di quella dell'α-etere, ecc.

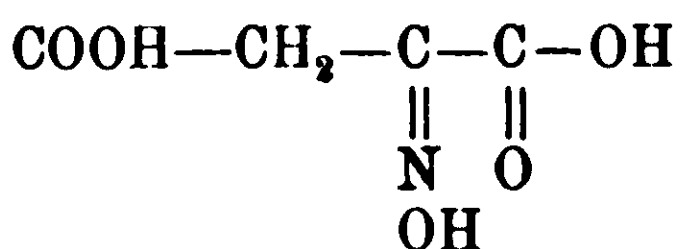
Questa lieve differenza fra le costanti di affinità degli acidi ossimmidici isomeri parlerebbe, secondo il signor Hantzsch, contro la mia teoria, perchè proverebbe l'esistenza del carbossile normale anche negli isoacidi. Il signor Hantzsch giunge a questa conclusione basandosi sulle esperienze di Ostwald, le quali, come è noto, hanno insegnato che le costanti di affinità di composti contenenti il carbossile differiscono di molto da quelle degli isomeri in cui questo gruppo non esiste. Si sa ad esempio che la costante dell'acido isodeidroacetico è mille volte maggiore di quella dell'acido deidroacetico; la costante dell'acido rodanacetico è 10000 volte maggiore di quella del diossitiazolo.

Osservo anzitutto che anch'io ammetto un carbossile normale negli isoacidi ossimmidici presi in esame. Per quanto riguarda l'isoossima dell'acido benzoilformico, nessun fatto c'impedisce pel momento di ammettere che essa sia costituita secondo la formola

$$\begin{array}{l} \quad\;\; \mathrm{CH} \\ \mathrm{HC} /\!\!/ \;\; \backslash \mathrm{CH-NOH} \\ \;\;|\qquad\;\, | \qquad\;\;\; | \\ \mathrm{HC} \backslash\!\!\backslash \;\; / \mathrm{C = C-COOH} \\ \quad\;\; \mathrm{CH} \end{array}$$

e che contenga perciò il carbossile come l'ossima normale.

Contrariamente a quanto ha affermato il signor Hantzsch anche l'isoetere e l'isoacido ossimmidosuccinici

$$\begin{array}{l} \mathrm{COOH-CH_2-C{=}C-OC_2H_5} \\ \qquad\qquad\quad\;\; |\quad\;\, | \\ \qquad\qquad\quad\; \mathrm{N-O} \\ \qquad\qquad\quad\; \mathrm{OH} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \mathrm{COOH-CH_2-C{=}C-OH} \\ \qquad\qquad\quad\;\; |\quad\;\, | \\ \qquad\qquad\quad\; \mathrm{N-O} \\ \qquad\qquad\quad\; \mathrm{OH} \end{array}$$

contengono, secondo la mia teoria, un carbossile normale libero oltre l'isocarbossile, e lo stesso può dirsi per gli isoacidi diossimmidici finora noti.

Ma anche se gli acidi in questione non contenessero che il solo isocarbossile, le loro costanti di affinità non potrebbero mai differire da quelle degli acidi normali isomeri così rilevantemente come differiscono fra di loro le costanti degli acidi isodeidroacetico e deidroacetico, rodanacetico e diossitiazolo, per la semplice ragione che fra questi corpi isomeri esistono differenze di struttura profonde, mentre ciò non è il caso per gli acidi ossimmidici isomeri. Per convincersene basta dare uno sguardo alle seguenti formole di costituzione:

$$\begin{array}{l} COOH-CH_2-\overset{\displaystyle \|}{C}-\overset{\displaystyle \|}{C}-OH \\ \qquad\qquad\quad N \;\; O \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

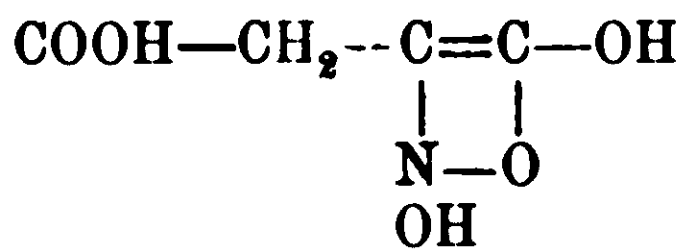
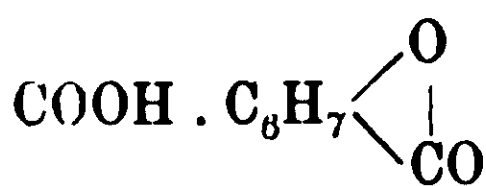
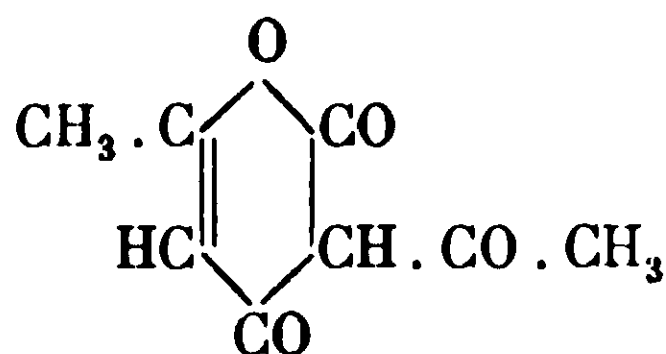
acido ossimmidosucoinico normale

$$\begin{array}{l} COOH-CH_2-C{=}C-OH \\ \qquad\qquad\quad | \quad | \\ \qquad\qquad\quad N-O \\ \qquad\qquad\quad OH \end{array}$$

isoaoido

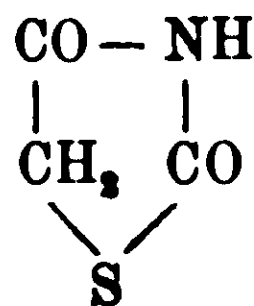
$$COOH\,.\,C_6H_7\left\langle\begin{array}{l} O \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

acido isodeidroacetico

$$\begin{array}{c} O \\ CH_3\,.\,C \diagup \quad \diagdown CO \\ \| \qquad\quad | \\ HC \diagdown \quad \diagup CH\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ CO \end{array}$$

acido deidroacetico
(secondo Feist)

$$CN\,.\,S\,.\,CH_2\,.\,COOH$$

acido rodanacetioo

$$\begin{array}{c} CO - NH \\ | \qquad\; | \\ CH_2 \quad CO \\ \diagdown \;\; \diagup \\ S \end{array}$$

diossitiazolo

Il tentativo fatto dal signor Hantzsch per confutare, in base ai valori delle costanti di affinità degli acidi ossimmidici isomeri, le formole di struttura da me proposte per questi corpi è andato dunque completamente a vuoto.

Il signor Hantzsch ha ripetute volte interpretato ed esposto erroneamente le mie idee, e perciò mi permetto rinnovargli la

raccomandazione che ebbe già a rivolgergli Claus (1), di essere cioè in avvenire un po' più cauto nelle sue affermazioni specialmente quando si discutono le vedute degli avversarii (2).

In una nota (3) pubblicata pochi mesi or sono nei rendiconti della società chimica tedesca V. Meyer, nel tentare di confutare le idee esposte da Claus, ha affermato che la mia teoria ha perduto oramai la sua base sperimentale. Questa affermazione è basata, senza dubbio, sul fatto che anche nella serie alifatica si conoscono attualmente ossime isomere; essa prova quindi che V. Meyer non ha completa conoscenza del principio fondamentale della mia teoria. Da quanto ho esposto nei lavori pubblicati in questa Gazzetta risulta che la mia teoria spiega assai bene anche le isomerie delle ossime alifatiche e che le formolo geometriche attribuite alle ossime sono in contraddizione coi risultati delle mie ricerche sperimentali.

Palermo. Istituto chimico della R. Università.

---

(1) Journal f. prakt. Chemie, **46**, 47.

(2) Nella citata memoria sulle costanti di affinità di taluni acidi ossimmidici il signor Hantzsch afferma (pag. 32) che ha già confutato la mia teoria in precedenti pubblicazioni. Questa affermazione è assolutamente falsa. In una nota pubblicata l'anno scorso (Gazz. chim. t. XXI, II, 192) io risposi alle obbiezioni del signor Hantzsch (Berichte, t. XXIV, 1192), e dimostrai che esse erano tutte, dalla prima all'ultima, affatto prive di fondamonto.

La replica del signor Hantzsch non contiene ohe attacchi personali, di cui oontinuo a non occuparmi, perchè son cose che non hanno nulla che vedere con la questione della struttura delle ossime isomere.

(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges., t. XXV, 1500.

Sulla condensazione degli eteri formico e succinico; nota di F. ANDERLINI ed EDOARDO BORISI.

(*Giunta il 14 agosto 1892*).

Benchè i lavori compiuti per ottenere dei prodotti di condensazione fra eteri composti della serie grassa sieno già numerosi (¹) tuttavia non ci venne fatto di trovare cenno che i due eteri formico e succinico sieno stati cimentati. Come verrà in seguito dimostrato i due eteri reagiscono in presenza degli etilati sodico o potassico al pari altri eteri congeneri ed il prodotto della reaziono offre all'analisi dei numeri concordanti colla formola $C^9H^{14}O^5$ quale si conviene ad un etere formil-succinico.

Le esperienze riferite nel presente scritto furono eseguite quasi tutte alcuni mesi or sono coll' obbiettivo di studiare successivamente i derivati che si potessero ottenere da questo etere; ma alcune circostanze, che quì sarebbe fuor di luogo l'esporre, impedirono il proseguimento delle ricerche, che del resto furono da qualche tempo riattivate da uno di noi ed attualmente in corso di esecuzione.

Essendosi in questi ultimi mesi riaccesa la discussione intorno alla costituzione dell' etere acetacetico, siamo indotti a pubblicare i presenti cenni allo scopo di prender data.

La preparazione dell' etere formil-succinico affinchè riesca richiede l' osservanza di alcune precauzioni e perciò crediamo non inutile di quì esporre il procedimento da noi seguito con qualche dettaglio.

Quantità equimolecolari di etere formico ed etere succinico si fanno arrivare molto lentamente goccia a goccia sopra una molecola di etilato sodico stemperato nell' etere anidro e raffreddato con ghiaccio.

L' etilato sodico è necessario che non contenga soda la quale riesce dannosa e perciò abbiamo preferito prepararlo nel recipiente stesso in cui si fa compiere la reazione, facendo cioè sciogliere il

(¹) Ci asteniamo dalle citazioni, perchè, oltre al riescire molto numerose, si trovano qua e là nelle recenti pubblicazioni di Nef (Ann. d. Chem. 26[illegible]), di Pechmann (Ber. d. d. chem. Ges. XXV, 1040), di Claisen (Ib. 1776).

sodio nell'alcole assoluto, alquanto in eccesso, che viene poi allontanato colla distillazione in corrente d'idrogeno, e quando la massa diventa pastosa portandola gradatamente, ma rapidamente a 200^0 in bagno ad olio fin che l'etilato si secca completamente. In tal modo si ottiene una massa bianchissima, molto porosa e che facilmente si stempera nell'etere rimestando con un pistello nello stesso recipiente.

Dopo che tutto il miscuglio dei due eteri si sia messo a contatto coll'etilato sodico si abbandona al riposo, il liquido che rimane torbido durante qualche tempo incomincia a chiarirsi alquanto, assume una tinta che va gradatamente verso il ranciato. Trascorso un tempo che varia da 2 a 4 giorni si formano minutissimi aghi bianchi riuniti in mammelloni raggiati ai quali sovrasta un liquido ranciato, limpido. Se si raccoglie su di un filtro la massa cristallina, essa si colora in rosso vivo al contatto dell'aria, poi cade in deliquescenza colorandosi in giallo, ed è pure gialla la soluzione acquosa.

Il prodotto della condensazione dei due eteri si separa dalla sua combinazione sodica, ora descritta, sciogliendo questa nell'acqua; col riposo essa si divide in due strati liquidi che si separano mediante un imbuto a chiavetta. Il liquido inferiore acquoso, a reazione fortemente alcalina, si agita ripetutamente con etere, il quale assume una bella fluorescenza celeste simile a quella dei sali di chinina.

La soluzione alcalina si soprasatura con acido cloridrico in leggero eccesso che determina la separazione di un olio un po' colorato in bruno che si toglie mediante l'etere. Distillando l'etere rimane quale residuo un olio il più delle volte bruno che è un miscuglio di etere formil-succinico che può essere distillato a pressione ridotta, ed altri prodotti che non distillano e si decompongono col calore sviluppando dei gas che rendono assai malagevole la distillazione. È quindi necessario sciogliere nell'etere il prodotto bruto, la soluzione agitarla con un po' di carbonato potassico secco, il quale assorbe una sostanza con cui forma un liquido bruno, mentre la soluzione eterea rimane quasi scolorata; la si separa allora dal liquido bruno e si tratta con un eccesso di carbonato potassico.

Si forma un composto solido dell'etere formil-succinico col car-

bonato potassico, che si lava più volte con etere secco per decantazione e poi si scioglie nell'acqua e la soluzione acquosa si agita con etere ripetutamente, fin che questo non lascia residuo oleoso. Si tratta allora con acido cloridrico e si estrae nuovamente con etere l'olio, che vien messo in libertà dall'acido. La distillazione del prodotto conviene eseguirla a pressione ridotta per evitare una parziale decomposizione che esso subisce alla pressione ordinaria.

Da un'esperienza preliminare sembra che si possa sostituire con vantaggio l'etilato potassico al sodico, perchè, procedendo come coll'etilato sodico, abbiamo ottenuto lo stesso corpo con un rendimento maggiore. Infatti il prodotto è un liquido che bolle alla stessa temperatura, nelle stesse condizioni di pressione di quello ottenuto coll'etilato sodico ed i dati analitici concordano sufficientemente colla stessa formola come risulta dalle analisi ai N. III e IV eseguite colla frazione distillata 125-126° a 16 mm. di pressione.

Il corpo ottenuto coll'etilato sodico distillato a 125-126° a 16 mm. di pressione fornì all'analisi i numeri della I, lo stesso ridistillato a 10 mm. di pressione distillò a 115-116° e diede i numeri della II.

I. 0,2145 gr. di sostanza diedero 0,4230 gr. di CO^2 e 0,1410 gr. di H^2O.

II. 0,1562 gr. di sostanza diedero 0,3054 gr. di CO^2 e 0,1010 gr. di H^2O.

III. 0,2350 gr. di sostanza diedero 0,4526 gr. di CO^2 e 0,1508 gr. di H^2O.

IV. 0,3069 gr. di sostanza diedero 0,6049 gr. di CO^2 e 0,2015 gr. di H^2O.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C^9H^{14}O^5$
C	53,78	53,32	53,55	53,75	53,46
H	7,30	7,18	7,26	7,29	6,93

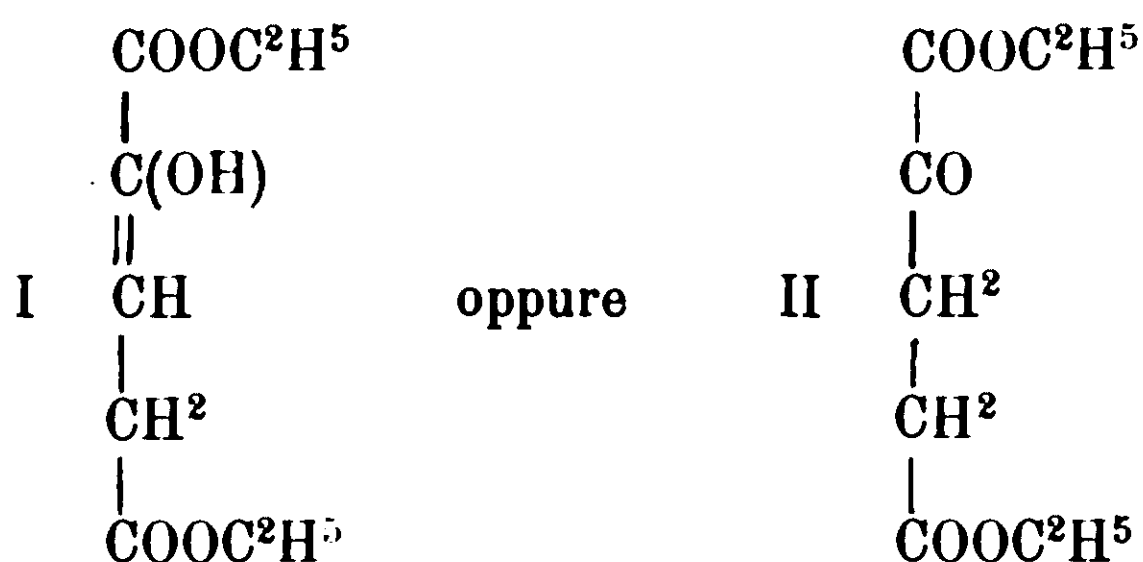
L'etere formil-succinico è un liquido limpido, incoloro, un po' oleoso, di odore debole, etereo, gradevole, insolubile nell'acqua, mescolabile in tutte le proporzioni coll'alcole e coll'etere. Col per-

cloruro di ferro dà luogo ad una colorazione violetta molto intensa. In quantità equimolecolari col cloridrato di idrossilammina e potassa o carbonato potassico in soluzione acquosa reagisce e si ottiene un liquido oleoso, che riduce il liquore di Fehling e non si colora più in violetto, ma in giallo bruno col cloruro ferrico; la tinta bruna passa al violetto diluendo con acqua dopo alcune ore. Questo corpo è probabilmente l'ossima corrispondente.

Per quanto riguarda la costituzione dell' etere formil-succinico due sono le formole che si potrebbero adottare a seconda che si ammette in simili composti gli aggruppamenti atomici

$$-CO-CH^2-COR \quad \text{oppure} \quad -C(OH)=CH-COR$$

considerando il nostro etere quale un derivato dell'acetacetico allo stesso titolo dell' ossalacetico [1] ed allora deve essere modellato con l'una o l' altra delle formolo proposte per l' etere acetacetico e sarà quindi o

$$\text{I}\quad \begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ C(OH) \\ \| \\ CH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array} \qquad \text{oppure} \qquad \text{II}\quad \begin{array}{l} COOC^2H^5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ COOC^2H^5 \end{array}$$

Nelle sopra citate memorie di Nef e di Claisen sono esposte le vedute di questi due chimici intorno alla costituzione dell' etere acetacetico per modo che la I trova appoggio in quelle del primo e la II in quelle del secondo che esso suffraga con considerazioni di ordine fisico.

Padova. Istituto Chimico della R. Università.

---

(1) Wislicenus. Liebig's Ann. Bd **246**, p. 315.

Sull'acetilnitrocarbazol;

di G. MAZZARA e A. LEONARDI.

In una memoria, inserita in questa Gazz. chim., V. 21, p. 313, uno di noi descrisse un mononitrocarbazol fus. a 209-210° [1], che egli preparò facendo agire dapprima l'acido nitrico fumante sopra una soluzione acetica di benzoilcarbazol e saponificando in seguito con potassa alcoolica diluita il benzoilnitrocarbazol, che s'era formato.— Allo scopo di meglio caratterizzare il nitrocarbazol abbiamo creduto opportuno, prima di passare allo studio di altri derivati che faranno oggetto di una prossima comunicazione, prepararne anche l'etere acetilico.

Gr. 5 di nitrocarbazol vennero scaldati, per otto ore alla temperatura di 200-220° in tubo chiuso, con un grande eccesso di anidride acetica. Il prodotto della reazione, che si presentava con colorazione rosso-bruna, venne, dopo raffreddamento, cristallizzato parecchie volte dall' acido acetico al 90 % da cui separossi in prismi piccolissimi dotati di colore giallo-bruno. Questa sostanza si può avere anche sotto forma di aghi sottilissimi, colorati in giallo-chiaro, col cristallizzarla dal benzol. — Essa si scioglie nel cloroformio e nel toluene, poco nell' alcool, pochissimo nell' etere di petrolio, che la separa sotto forma di fiocchi aghiformi, quasi bianchi.—Il nitroacetilcarbazol, cristallizzato tanto dall'acido acetico che dagli altri solventi, fonde a 237-238° (temp. corr.). Esso bollito con potassa acquosa non si altera, laddove con quella alcoolica si decompone rigenerando il nitrocarbazol.

L'analisi ci diede i seguenti risultati:

Gr. 0,4188 di sostanza, essiccata a 100° e nel vuoto sull' acido solforico, diedero cmc. 38,6 di azoto a 23°,5 e 744,6 mm. (press. bar. corr.).

E cioè su cento parti:

	trovato	calcolato
N =	10,47	11,02

[1] La temperatura di fusione del nitrocarbazol, 209-210°, come pure quella del nitrobenzoilcarbazol, 181°, non è corretta dell'errore prodotto dal filo di mercurio del termometro, che sporgeva dal bagno ad olio. Essa è perciò minore della reale.

Ciamician e Silber, in questa stessa Gazz. chim., V. 12, p. 277, parlano dell' azione dell' acido nitrico sull' acetilcarbazol. Questi chimici hanno constatato che, facendo agire un grande eccesso di acido nitrico fumante sull'acetilcarbazol e riscaldando il tutto sino alla completa cessazione dei vapori rutilanti, l' acetilderivato si trasforma in quattro tetranitrocarbazol mercè la perdita del gruppo acetilico.

Ora è stato dimostrato, come sopra accennammo, che il benzoilcarbazol, sottoposto in soluzione acetica all' azione dell' acido nitrico e riscaldato solo per alcuni minuti, dava, senza saponificarsi, un solo mononitroderivato; donde giudicammo far cosa opportuna e nello stesso tempo interessante ricercare se l' acetilcarbazol, nitrato nelle stesse condizioni, si comportasse analogamente al predetto benzoilcarbazol, e cioè se esso, senza perdere l'acetile, desse luogo alla formazione di un solo mononitroderivato.

L' esperimento quì sotto descritto ha confermato pienamente le nostre previsioni.

Gr. 10 di acetilcarbazol vennero sciolti in gr. 80 di acido acetico glaciale, e la soluzione fu addizionata con gr. 20 di acido nitrico fumante (1,46), il quale le impartì una intensa colorazione rossa. Non appena il liquido fu portato, a mezzo del bagno maria, alla temperatura di 80° circa, che tosto separò una massa cristallina, la quale, dopo essere stata raccolta e spremuta dal liquido, si purificò cristallizzandola ripetute volte dall' acido acetico. Si ebbero così dei piccoli prismi fus. 237-238°, i quali, per la somma di tutte le altre loro proprietà, ci portano a conchiudere essersi in questo caso formato un prodotto identico a quello che si ottiene facendo agire l'anidride acetica sopra il nitrocarbazol.

Parma. Istituto di Chimica Generale della R. Università.

Azione dell'acido nitroso sopra l'isosafrolo;

memoria di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 13 agosto 1892*).

In una memoria pubblicata in questa Gazzetta " Sull' azione degli acidi nitrico e nitroso sopra alcune sostanze organiche ", ho fatto vedere come l'isosafrolo

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH = CH . CH_3 \quad ,$$

che contiene la catena laterale propenilica, facilmente si combina all'acido nitroso per dare il prodotto di addizione

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_5 . N_2O_3 \quad ,$$

ed una sostanza che da questo differisce per una molecola di acqua in meno ([1]) :

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_3 . N_2O_2 \; .$$

Il safrolo invece, che contiene la catena laterale allilica

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH_2 . CH = CH_2$$

non si combina all' acido nitroso per dare composti cristallini ([2]).

([1]) Veggasi anche Beri. Berichte XXIV, 3994; XXV, 1956; Rend. R. Accad. Lincei, Vol. I, 2° Sem., Serie 5ª, 1892.

([2]) Come ho già accennato nella Memoria precedente, per riconoscere se un composto non saturo della serie aromatica contenesse la catena laterale allilica o propenilica, finora poteva servire soltanto il metodo ottico proposto ultimamente da Eykmann (Beri. Berichte XXII, 2736; XXIII, 855). A questo riguardo mi piace di far osservare che il metodo di Eykmann si basa sopra un fatto generale scoperto molto tempo prima da Nasini e Gladstone; riporterò anzi le conclusioni cui era arrivato il prof. Nasini: " Da tutti questi fatti sembra che si possa con qualche certezza concludere che l'unione di una catena non satura al nucleo del benzolo fa aumentare notevolmente la rifrazione e la dispersione quando tale unione avviene per l'atomo di carbonio non saturo; quando invece il gruppo laterale si salda al fenile per un atomo di carbonio saturo o per l' ossigeno, non si nota aumento alcuno; la rifrazione del composto è la somma delle rifrazioni dei componenti " (Rend. R. Acc. Lincei, 1885, Vol. I, serie 4ª, seduta 18 gennaio; Gazzetta chimica XXI, 228).

La costituzione dei nitrositi è stata svelata specialmente in seguito alle belle ricerche di Wallach [1] sul derivato del terpinene e quelle di Toennies su quello dell'anetolo. Invece era ancora completamente oscura la costituzione dei composti anidridici che si possono ottenere da alcuni nitrositi.

Allo scopo di ehiarire la costituzione di queste interessanti sostanze ho sottoposto ad una serie di ricerche i prodotti che si ottengono dall'isosafrolo, in vista anche del modico prezzo di questo corpo.

La descrizione delle esperienze e delle conclusioni cui sono arrivato forma l' oggetto della presente Memoria. Alla parte sperimentale farò precedere alcune considerazioni teoretiche.

1. *Nitrosito dell'isosafrolo*

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_5 . N_2O_3$$

Non mi è stato difficile determinare la costituzione di questo composto, al quale ho già accennato in una precedente Memoria, giovandomi di alcune reazioni caratteristiche per questa classe di corpi.

Per trattamento con potassa alcoolica il nitrosito dell'isosafrolo si trasforma facilmente in una sostanza di natura chetonica, cui molto probabilmente spetta la seguente costituzione:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C(NOH) . CO . CH_3 ;$$

durante la reazione si svolge protossido di azoto che evidentemente proviene dall'acido iponitroso prima formatosi. Nel nitrosito quindi un atomo di azoto si trova sotto forma di etere dell'acido nitroso. Il chetone in tal modo ottenuto, ossidato moderatamente in soluzione alcalina con permanganato, ed anche per semplice ebollizione eon potassa, si trasforma in nitrile piperonilico

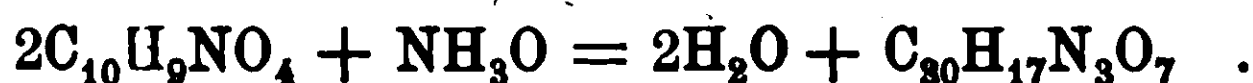
$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CN .$$

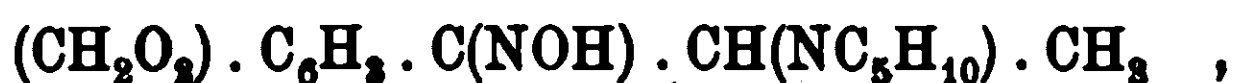
Il radicale ossimico è perciò attaccato ad un atomo di carbonio della catena laterale che è prossimo al residuo aromatico.

(1) Liebig's Annalen **241**, 288; **248**, 161; **262**, 324.

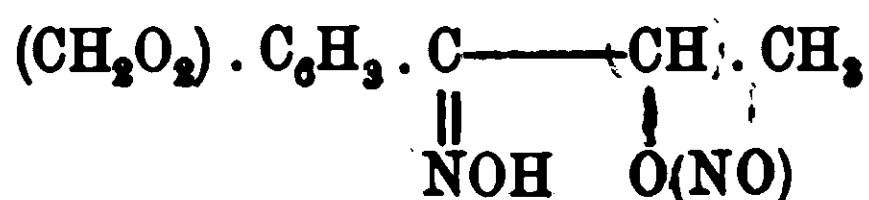
L'isonitrosochetone reagisce con la fenilidrazina e con l'idrossilamina; il prodotto che si ottiene con quest' ultimo reattivo non è però una diossima, come dapprima, fino ad un certo punto, era da aspettarsi; la sua composizione si accosta maggiormente a quella di un' anidride della diossima (azossazolo), quantunque la sua solubilità negli alcali faccia vedere che la sua costituzione non può essere tale. Essa sarà probabilmente simile a quella dei prodotti che H. Müller e von Pechmann e Scholl ottennero per azione dell'idrossilammina sopra alcuni isonitrosochetoni.

Il modo di formazione di questa sostanza è probabilmente da esprimersi con la seguente equazione:

$$2C_{10}H_9NO_4 + NH_3O = 2H_2O + C_{20}H_{17}N_3O_7 \quad .$$

Il nitrosito deil'isosafrolo è inoltre suscettibile di reagire con le basi organiche per dare prodotti che appartengono al gruppo delle nitrolammine scoperte da Wallach. Questa reazione è più netta con le basi della serie grassa; adoperando quelle della serie aromatica si ottengono prodotti difficilmente purificabili in causa di altre sostanze (diazocomposti) che si formano per reazioni secondarie. Con la piperidina p. es. il nitrosito dell' isosafrolo reagisce prontamente, e si ottiene la nitrolpiperide dell'isosafrolo

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C(NOH) . CH(NC_5H_{10}) . CH_3 \quad ,$$

composto dotato di proprietà basiche abbastanza pronunciate.

Il comportamento del nitrosito in queste reazioni conduce ad attribuirgli la seguente formola di costituzione:

$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}} \!-\!\!-\!\!-\!\! \underset{\displaystyle O(NO)}{\underset{|}{CH}} . CH_3 \end{array}$$

Si vedrà però in seguito che questa formola non spiega egualmente bene la formazione di un composto anidridico, che dal nitrosito differisce per una molecola di acqua in meno.

2. *Composto anidridico (p. fus. 124°)*

$$C_{10}H_8N_2O_4$$

Questa sostanza interessante che si forma assieme al nitrosito

per azione dell'acido nitroso sopra l'isosafrolo, può altresì ottenersi direttamente dal nitrosito per prolungata ebollizione con alcool; il nitrosito perde in tal modo una molecola di acqua e si trasforma nel composto anidridico:

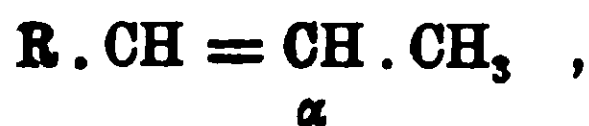
$$C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_8N_2O_4 + H_2O \quad ,$$

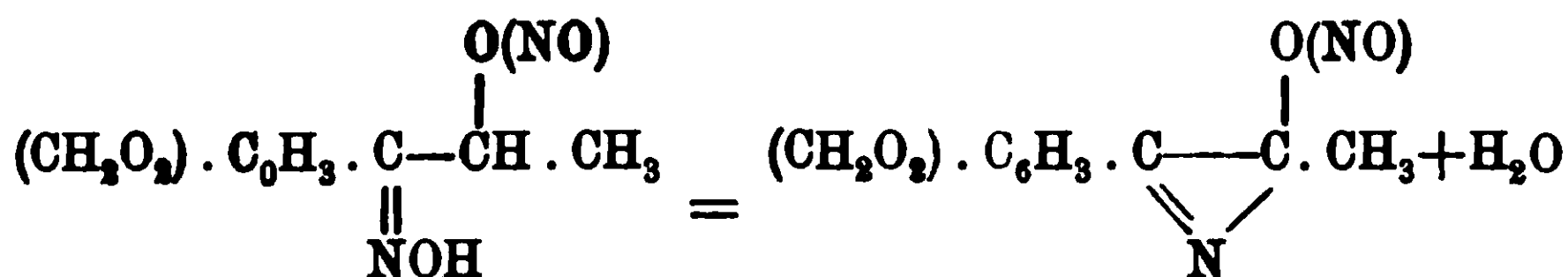
che possiede molecola semplice. È insolubile negli alcali e non reagisce con l'anidride acetica; non contiene perciò nessun residuo ossidrilico (ossimico). Ossidato con camaleonte, nelle opportune condizioni, dà acido piperonilico

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . COOH$$

e questa reazione prova che il nucleo aromatico è contenuto intatto nella molecola della nuova sostanza. Per riscaldamento con cloruro di zinco dà il nitrile piperonilico.

Come ho fatto già notare nella accennata Memoria, affinchè un nitrosito possa trasformarsi nel derivato anidridico, è necessario che nel composto non saturo da cui deriva

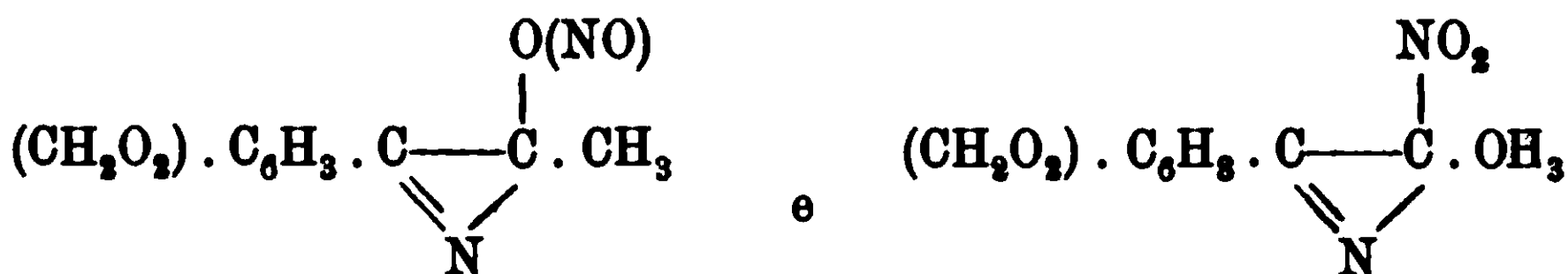
$$R . CH = \underset{\alpha}{CH} . CH_3 \quad ,$$

l'atomo di carbonio indicato con α possieda un atomo d'idrogeno. Questo fatto e l'assenza del gruppo ossimico nel composto anidridico, condurrebbero ad ammettere che quest'ultimo si formasse dal nitrosito secondo il seguente schema:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} - \overset{\overset{O(NO)}{|}}{CH} . CH_3 = (CH_2O_2) . C_6H_3 . \underbrace{C \text{---} \overset{\overset{O(NO)}{|}}{C}}_{N} . CH_3 + H_2O$$

La costituzione di questo composto ricorderebbe in tal modo quella dell'etere nitrilosuccinico

$$COOC_2H_5 . \underbrace{C \text{---} CH}_{N} . COOC_2H_5$$

scoperto da Piutti (1), e darebbe facilmente ragione della sua metamorfosi in acido piperonilico ed in nitrile piperonilico. Questa formula però non è accettabile perchè in essa il nitrosile (NO) apparisce in forma di etere nitroso, mentre il composto non viene saponificato dalla potassa acquosa.

Si potrebbe invece ammettere che il gruppo —O(NO) si fosse trasformato nel gruppo —NO_2, ma come si vedrà, nemmeno in questo modo si spieganc i fatti che descriverò in seguito, dimodochè le due formule :

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\diagdown\!\!\diagdown \; N \; \diagup}{C\!-\!\!\!-\!\!\!-\overset{\overset{O(NO)}{|}}{C}} . CH_3 \qquad e \qquad (CH_2O_2) . C_6H_8 . \underset{\diagdown\!\!\diagdown \; N \; \diagup}{C\!-\!\!\!-\!\!\!-\overset{\overset{NO_2}{|}}{C}} . OH_3$$

devono essere escluse.

Per trattamento con bromo e con acido nitrico, il composto anidridico dà prodotti di sostituzione nel nucleo aromatico :

$$C_{10}H_7BrN_2O_4 \qquad e \qquad C_{10}H_7(NO_2)N_2O_4 \ .$$

Assai più interessanti, anche perchè gettano molta luce sulla costituzione di queste sostanze, sono invece i suoi prodotti di riduzione, di cui accennerò per ora a due soltanto.

Per trattamento con acido cloridrico e stagno oppure con solfuro di fosforo, il composto anidridico perde nettamente un atomo di ossigeno per dare il prodotto

$$C_{10}H_8N_2O_3 \ ,$$

che è molto stabile ed ha un comportamento chimico indifferente.

Quando invece la riduzione si effettua con zinco ed acido acetico, nelle opportune condizioni, il composto anidridico addiziona una molecola d'idrogeno e si ottiene il composto

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_2H_5 . N_2O_2 \ .$$

(1) Gazz. chim. XX, 402.

Questa sostanza a differenza della primitiva, reagisce facilmente con l'anidride acetica per dare un diacetato

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_3 . N_2O_2 . (COCH_3)_2 .$$

Perciò è necessario ammettere che questo prodotto di riduzione contenga due ossidrili, e la sua formola si può fin d'ora scrivere nel modo seguente:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_3 . N_2 . (OH)_2 .$$

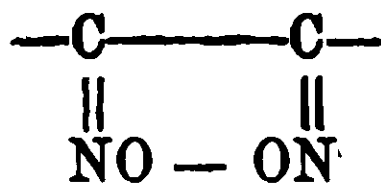
Bollito con acido cloridrico dà un liquido che riduce fortemente la soluzione di Fehling, e questo comportamento, caratteristico per le ossime, prova che nel composto in parola dovranno essere contenuti uno o due residui ossimici. Il numero di questi ultimi si avrebbe potuto facilmente determinare, trattando la sostanza p. es. con acido cloridrico, giacchè in tal modo si sarebbe, senza dubbio, arrivati ad un chetone oppure a un dichetone, a seconda del numero dei gruppi ossimici contenuti.

Io però mi sono servito di un'altra reazione più netta ed elegante e del pari concludente.

Ho incominciato dall'ammettere che il prodotto di riduzione contenga due gruppi ossimici vicini, che derivi cioè da una gliossima:

$$—C(NOH) . C(NOH)—$$

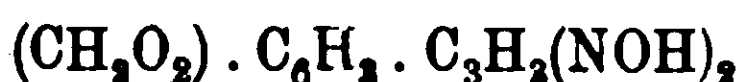
È noto che queste sostanze, per azione degli ossidanti deboli, perdono facilmente due atomi d'idrogeno per dare i perossidi corrispondenti:

```
—C———C—
 ||    ||
 NO — ON
```

Se la mia ipotesi era vera, ossidando il prodotto di riduzione

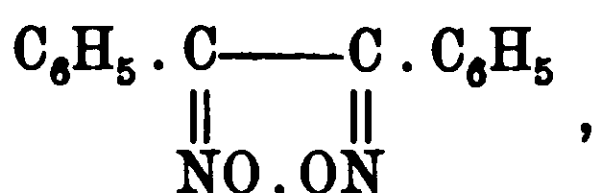
$$C_{10}H_{10}N_2O_4 ,$$

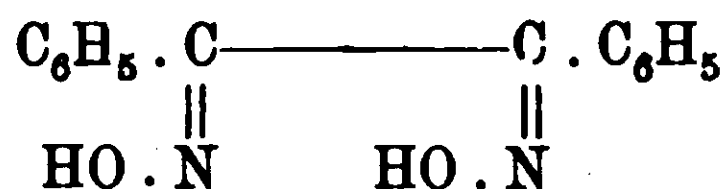
esso doveva perdere una molecola d'idrogeno e rigenerare in tal modo il composto primitivo.

L'esperienza ha confermato pienamente le mie previsioni, e la sostanza ottenuta per ossidazione si mostrò identica a quella che si ha direttamente dall'isosafrolo per azione dell'acido nitroso. La costituzione del prodotto di riduzione si potrà quindi esprimere con la seguente formola:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_3(NOH)_2$$

Il fatto della trasformazione dei perossidi nelle corrispondenti diossime era senza precedenti, giacchè tutti i tentativi fatti da diversi chimici a questo scopo, non ebbero buon esito.

Era quindi necessario praticare la riduzione, nel modo da me seguito, di altri perossidi di diossime, di costituzione bene accertata. A tale scopo ho scelto il perossido della difenilgliossima

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C \text{——} C . C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ NO . ON \end{array} ,$$

che ho ottenuto, seguendo le indicazioni di K. Auwers e Victor Meyer, per ossidazione dell' α-diossima del benzile. Quest' ultima, secondo Hantzsch e Werner, possiede la seguente configurazione:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C \text{————} C . C_6H_5 \\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ HO . N \quad\quad HO . N \end{array}$$

Riducendo con zinco e la quantità teorica di acido acetico il perossido della difenilgliossima, ho potuto ottenere con tutta facilità la γ-diossima del benzile

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C \text{————} C . C_6H_5 \\ \| \quad\quad\quad\quad \| \\ N . OH \quad HO . N \end{array}$$

scoperta da K. Auwers e Victor Meyer.

Questo risultato, cui finora non si era potuto pervenire, è tanto più interessante, giacchè serve anche a confermare la costituzione che si attribuisce ai perossidi.

K. Auwers e Victor Meyer, cercando di ritornare dal perossido della difenilgliossima ad una delle due corrispondenti diossime

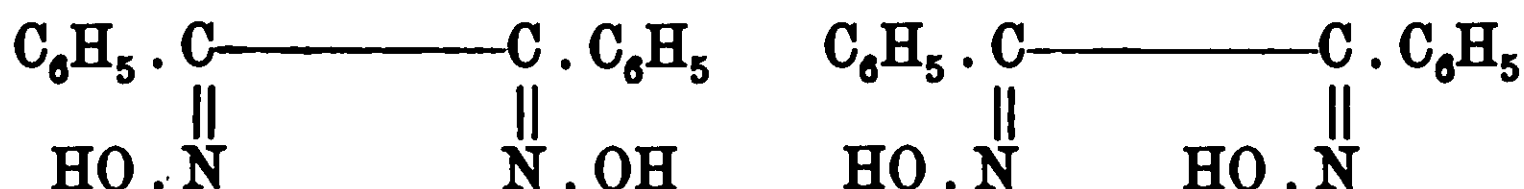
fino allora conosciute (1), avevano detto: " Non meno interessante del fatto che da entrambe le diossime, si ottiene per ossidazione lo stesso prodotto, doveva essere la possibilità di passare da quest' ultimo nuovamente alle diossime e di vedere quale delle due avesse a formarsi. *Leider haben die dahin zielenden Versuche keinen Erfolg gehabt* ".

Se ai due eminenti chimici tedeschi fosse riuscita questa trasformazione, sarebbe stata loro serbata una gradita sorpresa, ottenendo una diossima differente dalle due allora note e che essi hanno potuto preparare soltanto l'anno seguente, partendo da una monossima del benzile (2): la γ-benzildiossima.

Questo passaggio, come ho detto, viene anche a confermare la costituzione dei perossidi, giacchè Beckmann (3) aveva giustamente fatto osservare come per la formola attribuita al perossido della benzildiossima, dovessero sembrare strane le difficoltà che si incontravano nella riduzione di questo corpo.

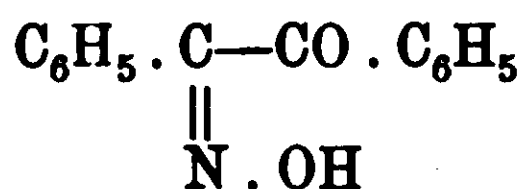
Ho altresì applicato questo metodo di riduzione anche ad altri perossidi, e sempre ho potuto avere ottimi risultati. Si può quindi asserire che *le diossime sono il primo prodotto di riduzione del gruppo* $C_2N_2O_2$.

Credo poi utile porre in rilievo che in questo modo dalle due diossime del benzile

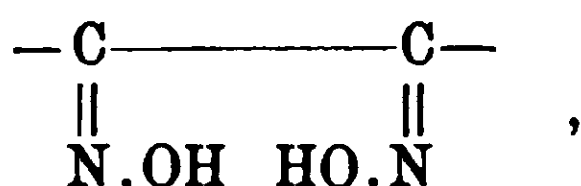
```
C6H5 . C————————C . C6H5    C6H5 . C————————C . C6H5
       ||       ||                 ||       ||
   HO . N       N . OH         HO . N   HO . N
```

si passi alla meno stabile

```
C6H5 . C————————C . C6H5
       ||       ||        ,
       N . OH HO . N
```

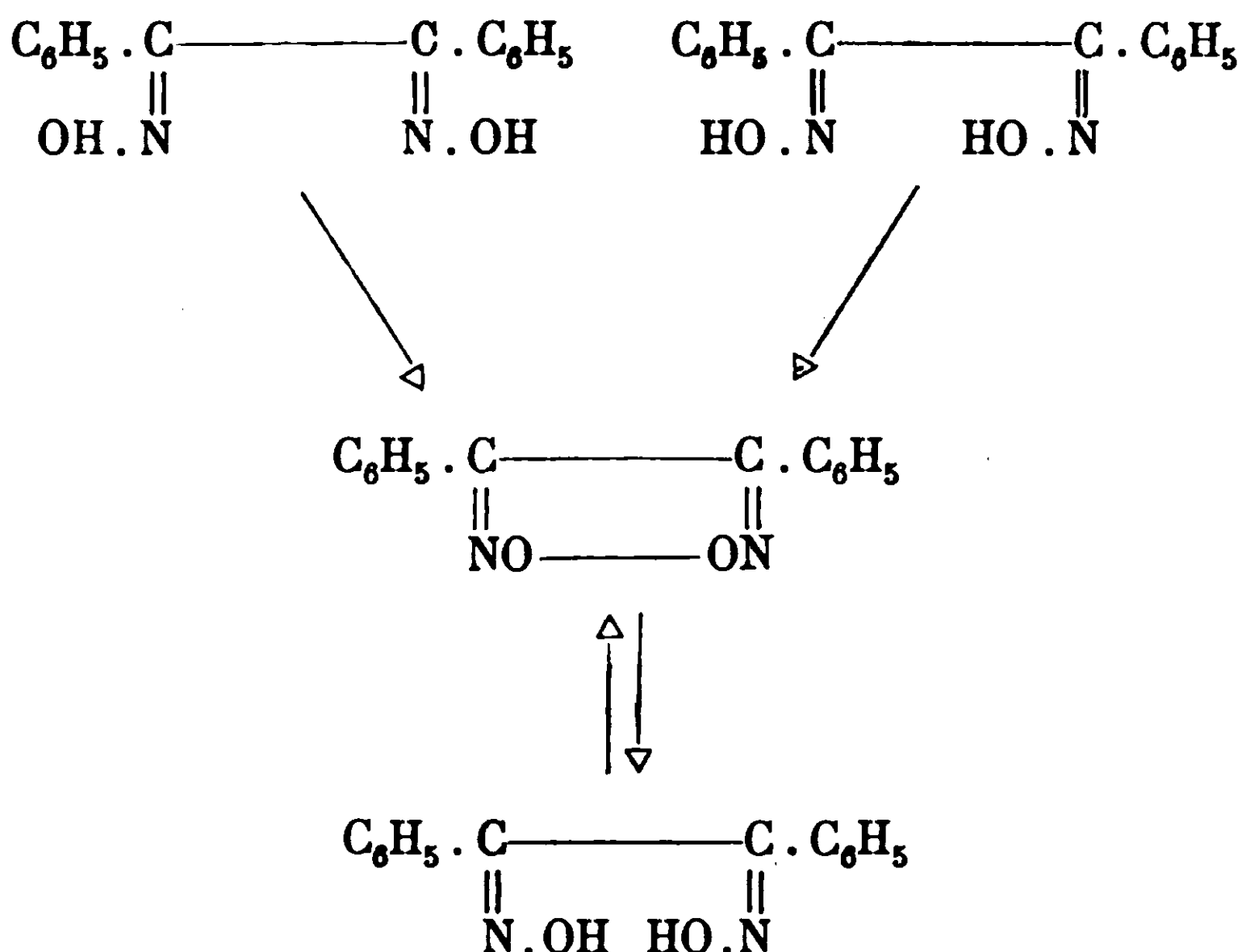
la quale finora era stata ottenuta soltanto per azione dell' idrossilamina sulla monossima

```
C6H5 . C—CO . C6H5
       ||
       N . OH
```

(1) Berl. Berichte XXI, 784.
(2) " XXII, 705.
(3) " XXII, 1595.

Non v'ha dubbio che questa reazione, la rigenerazione cioè delle diossime, passando per i perossidi, potrà essere utilizzata anche per lo studio della stereoisomeria delle diossime, giacchè è prevedibile che, in modo analogo a quanto ho fatto per quelle del benzile, le singole forme stereoisomere delle diverse diossime, potranno essere trasformate nella forma

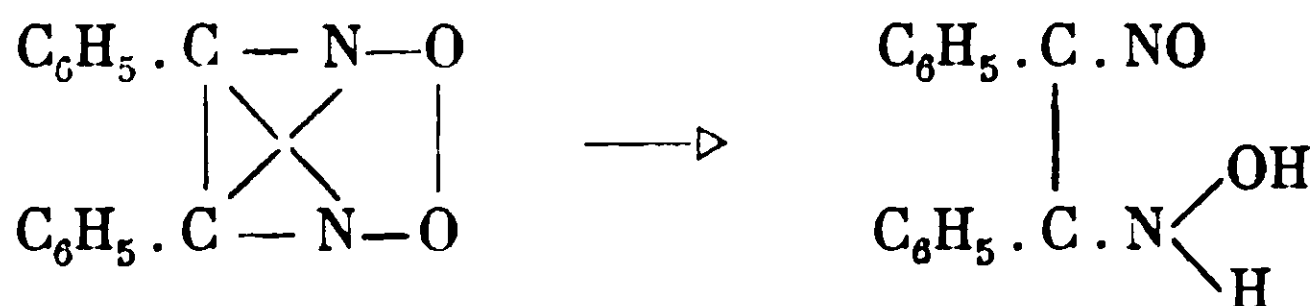
```
—C————C—
 ||    ||   ,
N.OH HO.N
```

che è, in generale, la meno stabile e quella che più difficilmente si ottiene.

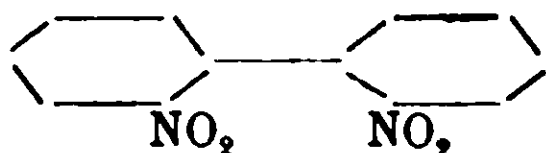
Questi passaggi, considero il caso delle diossime del benzile come esempio, sono resi più evidenti dal seguente schema:

```
C6H5 . C————————C . C6H5      C6H5 . C————————C . C6H5
       ||       ||                   ||        ||
    OH . N      N . OH            HO . N    HO . N

              \                       /
               ▷                     ◁

           C6H5 . C————————C . C6H5
                  ||       ||
                  NO———————ON

                      ↑↓

           C6H5 . C————————C . C6H5
                  ||       ||
                  N.OH   HO.N
```

in cui sono omesse le trasformazioni che non hanno relazione con quella da me scoperta.

Senza voler prendere in esame tutte le formolo che sono state proposte per spiegare le isomerie di queste ossime, mi limiterò

soltanto a far osservare che il passaggio dal perossido (¹) alla γ-benzildiossima non riesce molto chiaro quando si consideri la ingegnosa formola che Claus (²) assegna a questa ultima sostanza:

```
C6H5 . C — N—O                 C6H5 . C . NO
       | \ /  |                       |
       |  X   |     ——▷               |      OH
       | / \  |                       |     /
C6H5 . C — N—O                 C6H5 . C . N
                                            \
                                             H
```

(¹) Nello stesso modo che esistono sostanze che contengono il gruppo $C_2N_2O_2$, pare che possaoo anche esisterne altre contenenti il gruppo $C_4N_2O_2$. Recentemente infatti Ernst Täuber (Berl. Berichte XXIV, 3081) riducendo l'ortodinitrodifenile

```
 /‾‾‾‾\____/‾‾‾‾\
 \____/    \____/
   NO2      NO2
```

ha potuto ottenere i seguenti prodotti di riduzione che egli chiama:

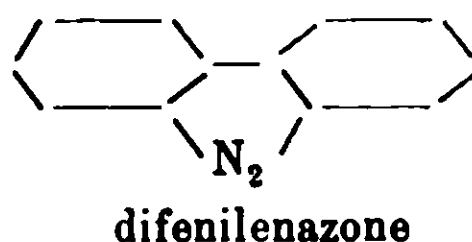
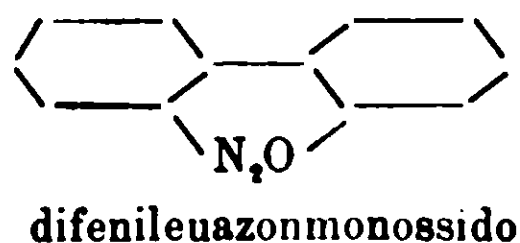
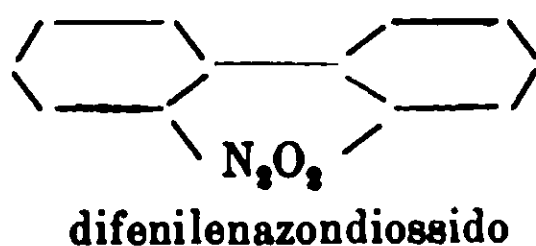
```
 /‾‾‾‾\____/‾‾‾‾\
 \____/    \____/
      \ N2O2 /
```

difenilenazondiossido

```
 /‾‾‾‾\____/‾‾‾‾\
 \____/    \____/
      \ N2O /
```

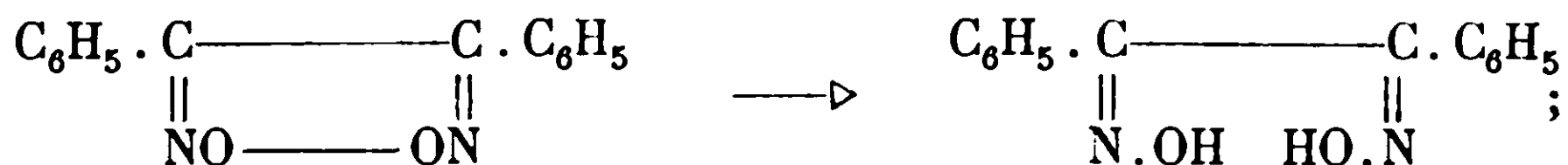
difenileuazonmonossido

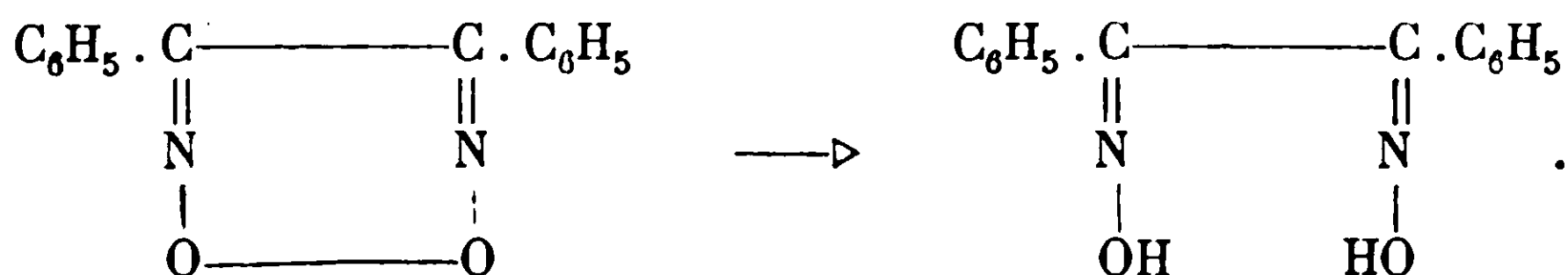
```
 /‾‾‾‾\____/‾‾‾‾\
 \____/    \____/
      \ N2 /
```

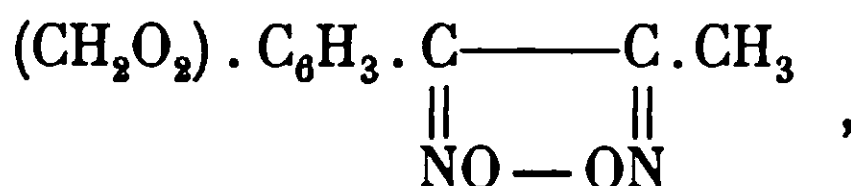
difenilenazone

Si capisce facilmente come i primi due termini corrispondano rispettivamente al perossido ed al furazano, ed a mio avviso non è improbabile che si possa anche ottenere un prodotto di riduzione che dal diossido differisce per una molecola d'idrogeno in più. Questi risultati lasciano anche intravvedere la possibilità dell' esistenza di sostanze che contengono il gruppo $C_3N_2O_2$. Riducendo la dinitronaftalina (p. f. 170°) Hinsberg (Berl. Berichte XXII, 861) ha ottenuto la rispettiva diammina, che si deve considerare come l'ultimo prodotto di riduzione dei due gruppi NO_2. È però probabile che operando con le volute cautele si possano ottenere anche prodotti intermedii, analoghi a quelli avuti da Täuber dal dinitrodifenile.

(²) Journ. f. prak. Chemie, Neue Folge, 44, 312.

Mentre invece la reazione viene spiegata assai bene accettando le formolo di Hantzsch e Werner oppure quelle di Victor Meyer, secondo le quali le isomerie delle benzildiossime sono di natura speciale e dipendono dalla configurazione del gruppo ossimico:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C \text{———} C . C_6H_5 & & C_6H_5 . C \text{———} C . C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| & \longrightarrow & \| \qquad\qquad \| \\ NO \text{———} ON & & N.OH \quad HO.N \end{array} ;$$

oppure secondo Victor Meyer:

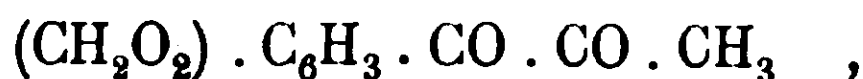
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C \text{———} C . C_6H_5 & & C_6H_5 . C \text{———} C . C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| & & \| \qquad\qquad \| \\ N \qquad\qquad N & \longrightarrow & N \qquad\qquad N \\ | \qquad\qquad | & & | \qquad\qquad | \\ O \text{———} O & & OH \qquad HO \end{array} .$$

Il comportamento chimico del composto $C_{10}H_8N_2O_4$, ottenuto per azione dell'acido nitroso sull'isosafrolo, corrisponde dunque perfettamente a quello del perossido delle benzildiossime. È perciò naturale ammettere che anche la nuova sostanza abbia la stessa costituzione, che sia cioè essa pure un perossido:

$$\begin{array}{c} (CH_2O_2) . C_6H_3 . C \text{———} C . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad NO — ON \end{array} ,$$

Il prodotto di riduzione $C_{10}H_{10}N_2O_4$ sarà perciò una delle corrispondenti diossime, e ciò viene anche provato dal fatto che per ossidazione con prussiato rosso esso rigenera la sostanza primitiva, in modo perfettamente analogo a quanto fanno le tre diossime del benzile.

Resta ora a stabilirsi la configurazione della diossima così ottenuta.

Quantunque io non abbia tentato di risolvere il problema direttamente, pure dai fatti osservati si possono trarre conclusioni che permettono di stabilire con molta probabilità la posizione reciproca degli ossidrili, secondo la teoria di Hantzsch e Werner.

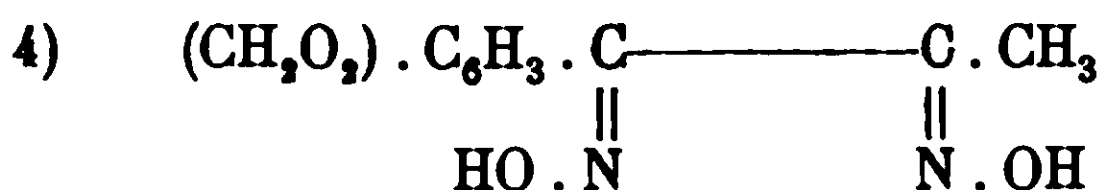
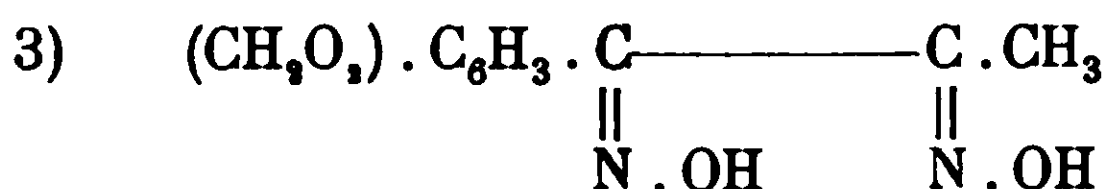
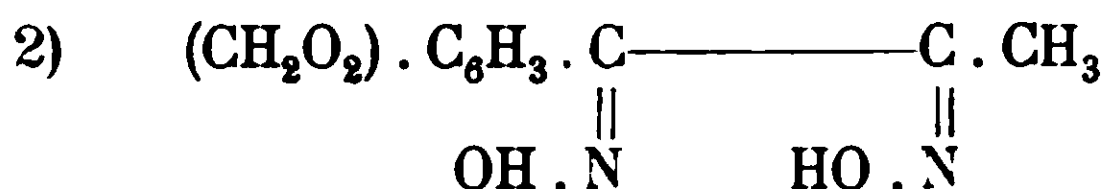
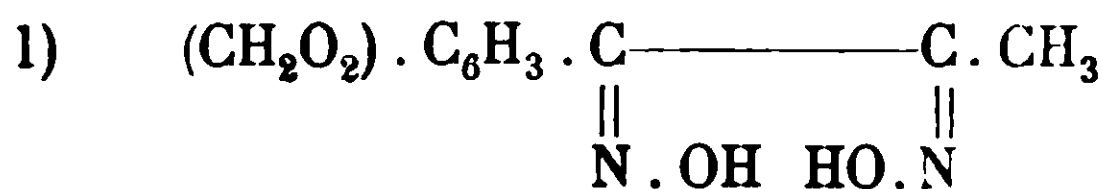
Il dichetone

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CO . CO . CH_3 \quad ,$$

da cui si possono immaginare derivate le diossime in parola, è asimmetrico, e perciò, teoricamente, esso potrà fornire quattro diossime stereoisomere :

$$1)\quad (CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.CH_3$$

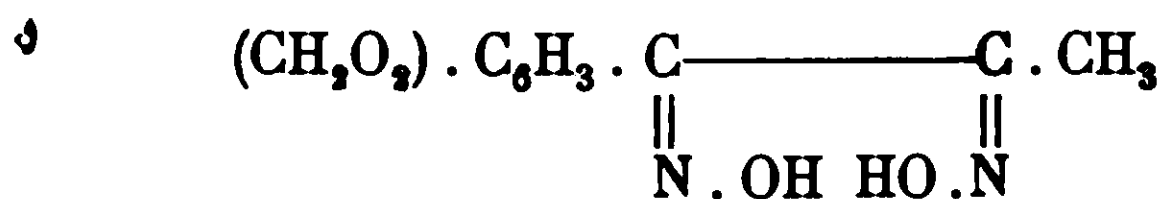
$$2)\quad (CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{OH.N}{\|}}{C}-\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.CH_3$$

$$3)\quad (CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_3$$

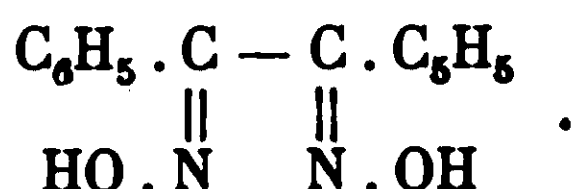
$$4)\quad (CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}-\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}.CH_3\ .$$

Tenendo conto dei fatti largamente osservati da Hantzsch e dai suoi allievi sull' influenza reciproca fra l' ossidrile ossimico ed i differenti radicali, sembra che di tutti questi il metile eserciti la maggior azione ripulsiva sull'ossidrile; ne risulta che delle quattro formolo possibili le ultime due sono le meno probabili.

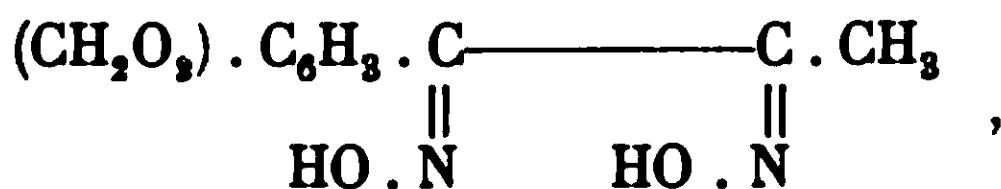
Restano perciò da prendersi in esame le due prime.

Si è visto che per riduzione del perossido delle benzildiossime si ottiene la γ-benzildiossima; per analogia si può perciò ammettere che anche la sostanza ottenuta per riduzione del derivato dell'isosafrolo abbia la configurazione

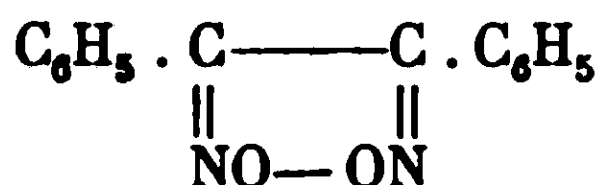
$$(CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{N.OH}{\|}}{C}-\underset{\underset{HO.N}{\|}}{C}.CH_3$$

corrispondente a quella della γ-diossima del benzile. È quindi da aspettarsi che anche le proprietà di quella sostanza sieno rassomiglianti a quelle della γ-benzildiossima. Quest' ultima è caratterizzata particolarmente dalla sua grande instabilità, dalla sua tendenza cioè di trasformarsi negli altri due stereoisomeri, e spe-

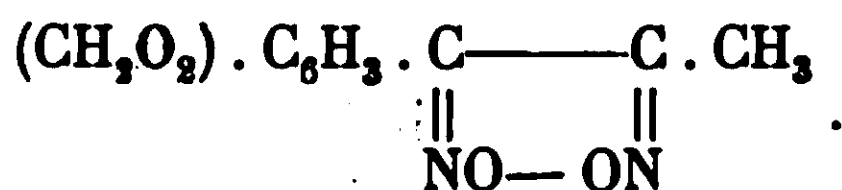
cialmente nella forma β, che è, in questo caso, la più stabila:

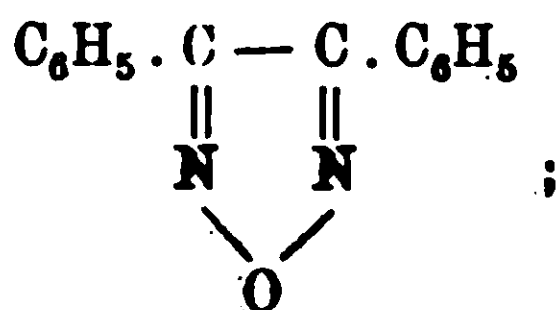
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,C & - & C\,.\,C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HO\,.\,N & & N\,.\,OH \end{array}\ .$$

Basta riscaldare fino al punto di fusione la γ-benzildiossima perchè questo passaggio avvenga prontamente. Un fatto perfettamente analogo si osserva anche per la diossima ottenuta dal derivato dell' isosafrolo. Mantenendola per poco tempo alla temperatura del punto di fusione, ritorna a solidificarsi perchè si trasforma in un isomero che possiede un punto di fusione più elevato. Alla nuova sostanza spetterà perciò probabilmente la configurazione

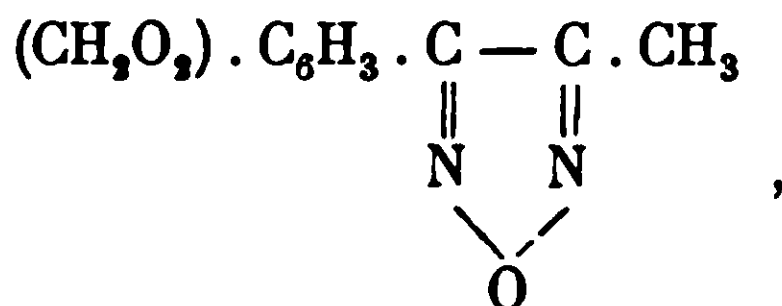
$$\begin{array}{ccc} (CH_2O_2)\,.\,C_6H_3\,.\,C & \text{———} & C\,.\,CH_3 \\ \| & & \| \\ HO\,.\,N & & HO\,.\,N \end{array}\ ,$$

che rappresenta, fra le quattro possibili, la forma più stabile. Anche la nuova diossima, ossidata con prussiato rosso, rigenera il perossido primitivo, analogamente a quanto fanno le tre diossime del benzile.

Come la γ-benzildiossima corrisponde nel suo comportamento a quella derivante dall'isosafrolo, si riscontra che anche le proprietà del perossido delle benzildiossime

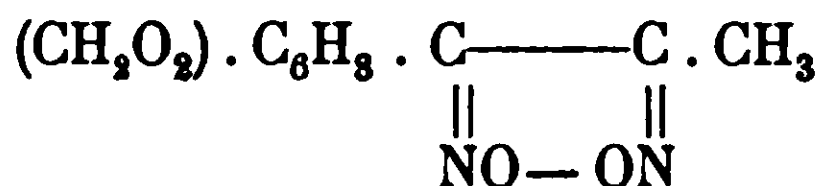
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,C & \text{——} & C\,.\,C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NO & \text{—} & ON \end{array}$$

si osservano nel perossido ottenuto dall' isosafrolo per azione dell'acido nitroso:

$$\begin{array}{ccc} (CH_2O_2)\,.\,C_6H_3\,.\,C & \text{——} & C\,.\,CH_3 \\ \| & & \| \\ NO & \text{—} & ON \end{array}\ .$$

Il primo, per riduzione con stagno ed acido cloridrico, oppure con solfuro di fosforo perde un atomo di ossigeno per dare il derivato furazanico (azossazolo)

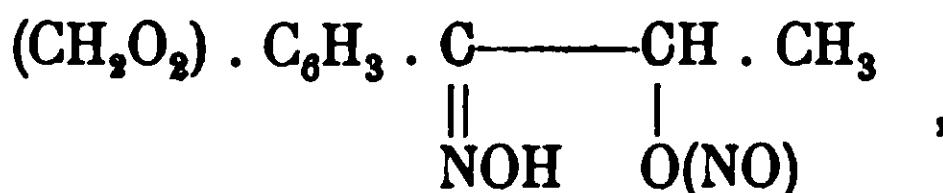
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5\,.\,C & - & C\,.\,C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N & & N \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & O & \end{array}\ ;$$

per analogo trattamento anche il derivato dell'isosafrolo dà il corrispondente composto

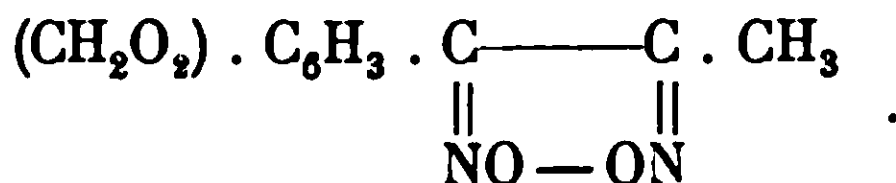
$$\begin{array}{l}(CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, C - C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \quad\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \quad N \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad O \end{array} ,$$

il quale, come il precedente è dotato di grandissima stabilità.

In questo modo la formola di costituzione

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2) \,.\, C_6H_8 \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\; NO - ON \end{array}$$

attribuita al derivato che si ottiene per azione dell' acido nitroso sopra l'isosafrolo, acquista un alto grado di probabilità.

Questa sostanza, come ho detto più sopra, si può anche ottenere direttamente dal nitrosito per prolungata ebollizione con alcool. La costituzione del nitrosito, dedotta dalle reazioni che ho già accennate, si può rappresentare con la seguente formola:

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, C \text{———} CH \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\; NOH \quad O(NO) \end{array} ,$$

la quale non dà egualmente bene ragione della sua trasformazione in perossido

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\; NO - ON \end{array} .$$

Se la reazione si riduca ad una semplice eliminazione di acqua

$$C_{10}H_{10}N_2O_5 = C_{10}H_8N_2O_4 + H_2O$$

è difficile a stabilirsi. Siccome il nitrosito dell' isosafrolo per riscaldamento perde acido nitroso, si potrebbe ammettere che per azione prolungata dell' alcool bollente, l' acido nitroso (oppure nitrito etilico) formatosi, reagisca sull'isosafrolo rigenerato in modo

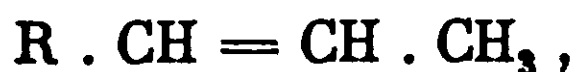
da dare origine al perossido. Se questa ipotesi è vera, anche riscaldando un miscuglio di isosafrolo e nitrito etilico, si dovrebbe ottenere egualmente il perossido; ma da una esperienza che ho eseguita (io ho impiegato un miscuglio di alcool etilico e di nitrito amilico) non sono riuscito ad ottenere quest' ultimo. D' altra parte questa supposizione condurrebbe ad ammettere che la formazione del nitrosito oppure dell' anidride, o per meglio dire che i rapporti delle quantità di queste due sostanze che contemporaneamente si formano nell' azione di una soluzione *acquosa* [1] di nitrito sopra la soluzione acetica dell'isosafrolo, sieno una funzione della temperatura alla quale si opera; questo è vero, fino ad un certo punto; perchè anche operando a 0^0 la quantità del perossido che si ottiene è sempre notevole.

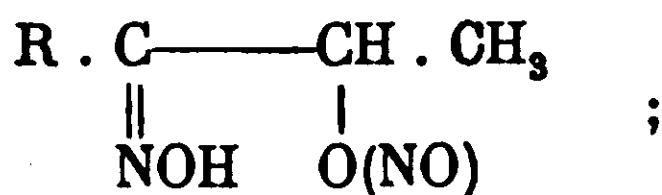
A me sembra quindi ragionevole l' ammettere che il nitrosito dell'isosafrolo, a seconda dei casi, possa reagire come se gli competessero due formole di costituzione. Già Wallach [2] a proposito del nitrosito di terpinene dice che il suo diverso comportamento rispetto ai differenti reattivi, conduce ad attribuirgli le due formole

$$C_{10}H_{16}\begin{cases} NO \\ O(NO) \end{cases} \quad \text{oppure} \quad C_{10}H_{15}\begin{cases} NOH \\ O(NO) \end{cases} ;$$

se esso contenga un gruppo nitroso od isonitroso non si può stabilire con sicurezza; a questo riguardo farò osservare che il nitrosito di terpinene non appartiene alla classe di quelli che sono in grado di dare i composti anidridici; od almeno finora non è stato possibile di ottenerlo.

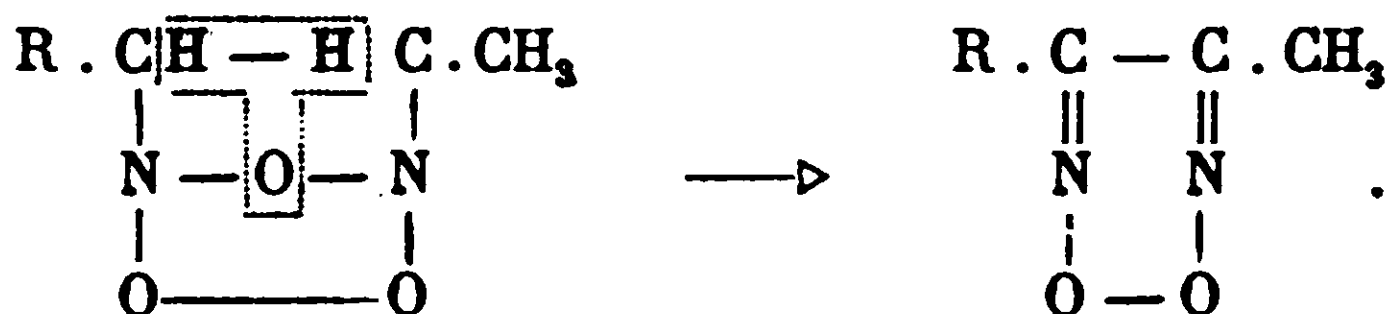
Si può quindi supporre che i nitrositi derivanti dai composti aromatici non saturi

$$R . CH = CH . CH_3 ,$$

in alcuni casi reagiscano secondo la formola

$$\begin{array}{ll} R . C & \!\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!- CH . CH_3 \\ \quad \| & \qquad | \\ \quad NOH & \quad O(NO) \end{array} ;$$

(1) Pare che operando con solventi anidri il nitrosito si formi di preferenza; su questo punto ritornerò io un'altra comunicazione.

(2) Liebig's Annalen 241, 316.

mentre invece la loro facile trasformazione nei composti anidridici, che come ho dimostrato, sono perossidi di diossime, si spiega meglio ammettendo la costituzione:

$$\begin{array}{ccccc} R.C & \boxed{H - H} & C.CH_3 \\ | & & | \\ N & - \boxed{O} - & N \\ | & & | \\ O & \text{———} & O \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{ccc} R.C & - & C.CH_3 \\ \| & & \| \\ N & & N \\ | & & | \\ O & - & O \end{array} .$$

È molto probabile che si tratti di un fenomeno di tautomeria, e che i nitrositi, a seconda i casi, possano reagire in un senso oppure nell'altro.

Questo fatto finora non ha potuto essere rilevato, primo, perchè non era nota la costituzione dei composti anidridici dei nitrositi; secondariamente perchè il meglio studiato di questi corpi, il nitrosito di terpinene, come ho fatto osservare, non dà derivato anidridico.

Ho già avuto occasione di mettere in rilievo che il nitroeito dell' isobutenilbenzolo non è in grado di perdere una molecola di acqua; la ragione si comprende ora assai bene, quando si consideri la formola di struttura dell'idrocarburo da cui deriva:

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3)_2$$

Da quel che precede resta quindi dimostrato che *gli idrocarburi della serie aromatica della forma*

$$R . CH = CH . CH_3 \ ,$$

per azione dell'acido nitroso, si possono trasformare direttamente nei perossidi corrispondenti alle diossime dei dichetoni

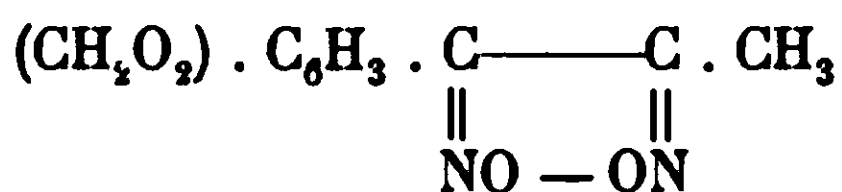
$$R . CO . CO . CH_3$$

Sarebbe difficile immaginare un altro metodo più semplice per effettuare la sintesi di queste sostanze.

Mi riservo di studiare anche l'azione degli altri ossidi dell'azoto sopra gli idrocarburi e composti non saturi.

Sostanza $C_{10}H_8N_2O_4$ (p. fus. 185°).

Accennerò ora ad una interessante e strana trasformazione che il perossido

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\parallel}{C} — \underset{\parallel}{C} . CH_3$$
$$NO — ON$$

subisce per azione della potassa alcoolica. Per tale trattamento avviene una trasposizione molecolare e si ottiene un prodotto che ha la stessa composizione e la stessa grandezza molecolare. Il suo comportamento chimico è però del tutto differente.

Nel mentre il perossido primitivo è dotato di grande stabilità, la nuova sostanza è molto sensibile all'azione dei varii reattivi e facilmente si decompone per azione degli alcali e degli acidi; sebbene lentamente, anche a temperatura ordinaria. Per questa motivo à reso principalmente difficile lo studio di questo prodotto.

In soluzione cloroformica ed acetica, questa sostanza non addiziona bromo, e quindi è poco probabile che contenga doppi legami fra gli atomi di carbonio della catena laterale.

È facilmente solubile negli alcali e da tali soluzioni viene nuovamente messa in libertà dagli acidi e dall'anidride carbonica. Per trattamento con anidride acetica o con cloruro di benzoile, dà rispettivamente il derivato monoacetilico $C_{10}H_7N_2O_4(CO . CH_3)$ ed il derivato monobenzoilico $C_{10}H_7N_2O_4(CO . C_6H_5)$. Questo fatto conduce necessariamente ad ammettere che la sostanza contenga un gruppo ossidrilieo.

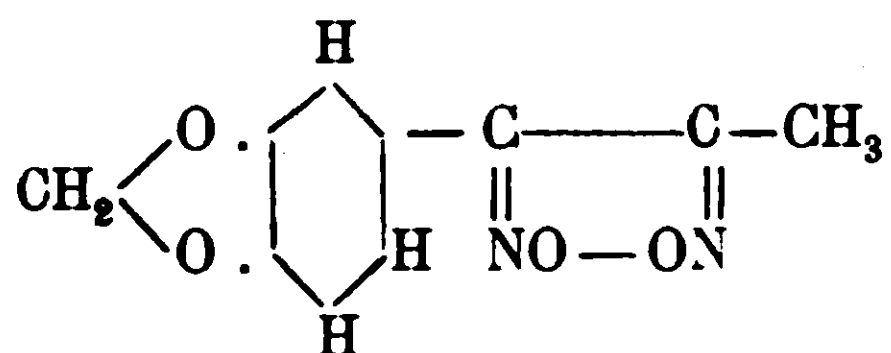
Bollita con acido cloridrico dà il nitrile piperonilico

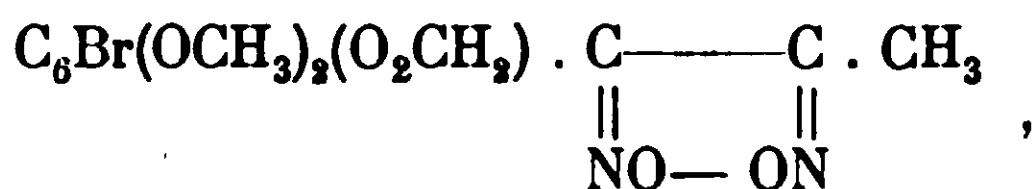
$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CN \quad ;$$

questo fatto dimostra che un atomo di azoto è attaccato all'atomo di carbonio della catena laterale che è unito al nucleo aromatico.

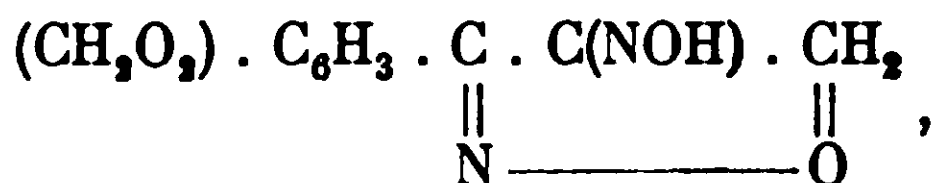
Resta ora a vedersi da dove possa provenire l'atomo d'idrogeno che ha concorso alla formazione del gruppo ossidriiico.

Considerando la formola del perossido primitivo

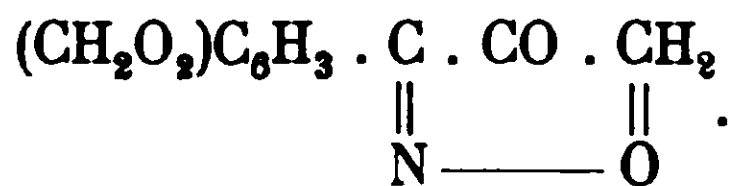
$$CH_2\!\left\langle\begin{matrix} O . \\ O . \end{matrix}\right. \overset{H}{\underset{H}{\bigcirc}}\!\!H - \begin{matrix} C & \text{——} & C - CH_3 \\ \| & & \| \\ NO & - & ON \end{matrix}$$

è evidente che questo atomo d'idrogeno può provvenire o dal residuo aromatico oppure dal gruppo metilico. La prima possibilità è resa molto improbabile dal fatto che il nuovo composto dà con tutta facilità il nitrile piperonilico. Ho trovato inoltre che anche il perossido derivante dal bromoisapiolo

$$C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) . \begin{matrix} C & \text{——} & C . CH_3 \\ \| & & \| \\ NO & - & ON \end{matrix} ,$$

che non contiene più idrogeni disponibili nel nucleo aromatico, per trattamento con potassa alcoolica si trasforma con tutta facilità nell'isomero corrispondente ([1]). Questi fatti dimostrano quindi che il nucleo aromatico non prende parte a questa metamorfosi e che perciò un atomo di idrogeno del gruppo metilico deve aver concorso alla formazione dell'ossidrile.

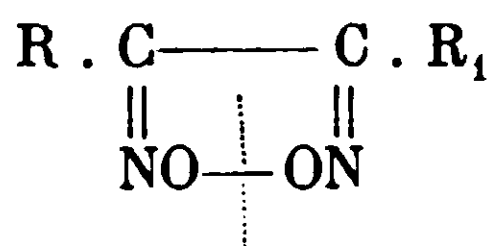
Tenendo conto di tutti questi fatti, fra le altre possibili, sarebbe da prendersi in esame la seguente formola :

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . \begin{matrix} C & . \; C(NOH) \; . & CH_2 \\ \| & & \| \\ N & \text{————} & O \end{matrix} ,$$

la quale spiegherebbe bene il comportamento di questa sostanza.

Secondo questo modo di vedere il composto in parola sarebbe da risguardarsi come l'ossima dell'isossazolone

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . \begin{matrix} C & . \; CO \; . & CH_2 \\ \| & & \| \\ N & \text{———} & O \end{matrix} .$$

([1]) Queste sostanze saranno descritte in una prossima memoria che pubblicherò assieme al dott. Pietro Bartolotti.

Aocora non è stata studiata l' azione degli alcali in soluzione alcoolica sopra i perossidi delle diossime ([1]), ma è molto probabile che la catena venga dapprima scissa in questo senso :

```
R . C——————C . R₁
    ||    :    ||
    NO—:—ON
         :
```

Sui prodotti che in tal modo possono formarsi avrà, senza dubbio, grande influenza la natura dei due radicali R ed R_1.

Mediante lo studio comparato dell'azione degli alcali sopra altri perossidi, mi propongo di risolvere anche questo problema, anche per raccogliere nuovi fatti che servano a chiarire il comportamento dei composti che gli ossidi dell'azoto formano con le sostanze organiche.

Per ciò che riguarda la nomenclatura di queste nuove sostanze, onde evitare nomi troppo lunghi , propongo di chiamare *perossido del diisonitrosoisosafrolo* il composto anidridico ottenuto dall'isosafrolo per azione dell' acido nitroso e *α-diisonitrosoisosafrolo* il suo prodotto di riduzione. Con *β-diisonitrosoisosafrolo* indicherò l'isomero di quest'ultimo.

PARTE SPERIMENTALE.

I. Nitrosito dell'isosafrolo.

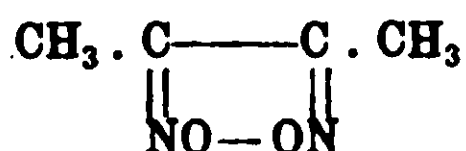
1. *Azione della potassa alcoolica sopra il nitrosito dell'isosafrolo.*

Isonitrosoomoacetopiperone

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C(NOH) . CO . CH_3$$

Nella accennata Memoria " Sull' azione degli acidi nitrico e ni-

([1]) La sola notizia che ho trovato nella letteratura si riferisce ad un lavoro di Scholl (Berl. Berichte XXIII, 3500), il quale ha trovato che per riscaldamento del perossido della dimetilgliossima

```
CH₃ . C——C . CH₃
      ||        ||
      NO—ON
```

troso sopra alcune sostanze organiche „ ho già descritto il nitrosito

$$(CH_3O_2) . C_6H_3 . C_3H_5 . N_2O_3$$

che si ottiene dall'isosafrolo [1].

Per trattamento con potassa alcoolica questa sostanza perde facilmente la metà del suo azoto, per dare un prodotto di natura chetonica.

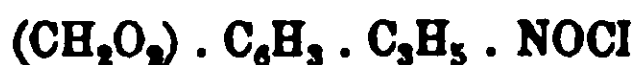
Per ottenerlo, si versa sopra il nitrosito poco alcool e quindi si tratta con potassa alcoolica in eccesso. Generalmente si verifica tosto innalzamento di temperatura ed il nitrosito si discioglie colorando il liquido in giallo. Contemporaneamente si svolge protos-

con ammoniaca alcoolica si ottiene una sostanza cristallina che egli non ha ulteriormente studiato.

In questo caso però si tratterà di una sostanza di tutt'altra natura.

[1] L'isosafrolo può altresì addizionare il cloruro di nitrosile NOCl. Ad una soluzione d' isosafrolo e nitrito amilico in acido acetico glaciale si aggiunga goccia a goccia e raffreddando con ghiaccio una soluzione di acido cloridrico concentrato pure in acido acetico glaciale. Il liquido si colora in verde e tende a riscaldarsi. Dopo qualche tempo incomincia a separarsi una polvere bianca cristallina, la quantità della quale va aumentando se si abbandona il miscuglio fino al giorno successivo. Per purificare il prodotto si separa alla pompa il liquido madre, ed il residuo che rimane sul filtro si lava successivamente con alcool, acqua e poi nuovamente con alcool. Si ottiene in tal modo la sostanza allo stato di grande purezza e si presenta allora come una polvere cristallina, bianchissima. Fonde a 132°, come il nitrosito.

L'analisi diede numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_5 . NOCl$$

Gr. 0,2416 di sostanza diedero gr. 0,1545 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}O_2NCl$
Cl	15,76	15,62

Si tratta quindi di un nitrosocloruro. In questa occasione accennerò che, da alcune esperienze preliminari eseguite, sembra che taluni composti non saturi possano anche addizionare i sali dei diazocomposti. Sopra queste ricerche ritornerò a suo tempo.

sido di azoto. Quando la soluzione, dopo pochi istanti, è divenuta limpida, si versa in molta acqua e si acidifica con acido acetico, il quale determina la separazione di una sostanza che non tarda a separarsi sotto forma di cristalli colorati in giallo. Si filtra alla pompa ed il prodotto ottenuto viene ricristallizzato dall' alcool bollente. In tal modo si ottiene un prodotto che si presenta in magnifiche squame gialle, splendenti, d'un bel giallo-dorato. Fondono a 98°.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

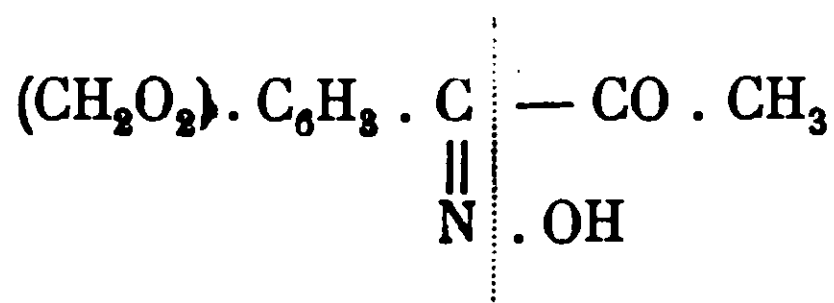
$$C_{10}H_9NO_4$$

Gr. 0,1893 di sostanza diedero cc. 10,8 di azoto a 9° e 749 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	6,83	6,77

Evidentemente per azione della potassa il nitrosito dell' isosafrolo ha perduto una molecola di acido iponitroso. Bollito con gli alcali l' isonitrosoomoacetopiperone svolge l' odore caratteristico del nitrile piperonilico; questa scissione viene favorita trattando la soluzione alcalina della sostanza con una soluzione diluita di permanganato a caldo. Si ottiene in tal modo facilmente ed in discreta quantità il nitrile piperonilico (p. f. 94°), la formazione del quale si può immaginare che avvenga secondo lo schema :

$$(CH_2O_2).C_6H_3.\underset{\underset{N}{\|}}{C} \;\vdots\; \begin{array}{l} -CO.CH_3 \\ .OH \end{array}$$

2. *Azione dell'idrossilamina sopra l' isonitrosoomoacetopiperone.*

Per dimostrare la natura chetonica di questa sostanza era necessario sottoporla all'azione dei reattivi che servono a dimostrare la presenza del carbonile chetonico. L' isonitrosoomoacetopiperone reagisce facilmente con la fenilidrazina e con l'idrossilamina. Per

azione di quest' ultima sostanza si ottiene un prodotto che però non rappresenta una diossima come si poteva aspettarsi. Allo scopo di ottenere il prodotto si discioglie la sostanza nell'alcool e quindi vi si aggiunge un eccesso di soluzione acquosa concentrata di parti eguali di cloridrato d' idrossilamina e di carbonato sodico. L' alcool deve essere in quantità sufficiente affinchè non precipiti una parte della sostanza inalterata. Si bolle a ricadere per circa mezz'ora, e scacciando l' eccesso di alcool, rimane un liquido che diluito con acqua ed acidificato debolmente con acido cloridrico, separa una sostanza in pagliette bianche, dotate di splendore argentino. Venne purificato ricristallizzandolo dall'alcool bollente, in cui è facilmente solubile. Si ottengono in tal modo squamette bianchissime che fondono a 112°. La sostanza è insolubile nell' acqua e nell' etere petrolico, facilmente solubile in benzolo ed etere acetico.

All'analisi si ebbero i seguenti numeri:

Gr. 0,2327 di sostanza diedero gr. 0,4992 di CO_2 e gr. 0,0916 di H_2O.

In 100 parti si trova

C	58,50
H	4,37

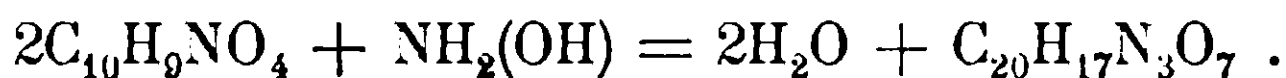
Queste cifre che sono molto lontane da quelle richieste da una diossima, si accostano invece a quelle volute dalla formola

$$C_{20}H_{17}N_3O_7$$

per la quale si calcola:

C	58,40
H	4,13

La sostanza, prodotta per azione dell' idrossilamina sopra l'isonitrosoomoacetopiperone, si è quindi formata, molto probabilmente secondo la seguente equazione:

$$2C_{10}H_9NO_4 + NH_2(OH) = 2H_2O + C_{20}H_{17}N_3O_7 .$$

Che alcuni isonitrosochetoni possano, in certe condizioni, reagire con l' idrossilamina per dare prodotti analoghi è dimostrato da

altri esempi che si trovano nella letteratura. Così p. es. Scholl [1] ha trovato che il cloridrato d' idrossilamina reagisce con l' isonitrosoacetone ed isonitrosoacetofenone per dare rispettivamente i prodotti

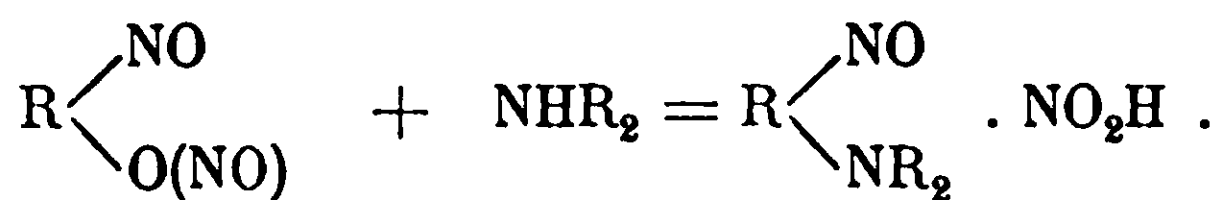
$$C_9H_9N_3O_3 \quad e \quad C_{16}H_{13}N_3O_3 \; ;$$

quest'ultimo si può anche ottenere direttamente, come hanno trovato H. Müller e H. von Pechmann [2], per azione dell' idrossilamina sopra il fenilgliossal. Sebbene la costituzione di questi prodotti sia ancora oscura, questa reazione dimostra egualmente la natura chetonica del prodotto primitivo.

3. *Nitrolpiperide dell'isosafrolo.*

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . C(NOH) . CH(NC_5H_{10}) . CH_3$$

Dalle interessanti ricerche di Wallach risulta che i nitrositi, come anche i nitrosocloruri ed i nitrosati, possono reagire con le basi organiche per trasformarsi in nitrolamine, secondo l'equazione generale:

$$R\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown O(NO)\end{matrix} + NHR_2 = R\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NR_2\end{matrix} . NO_2H .$$

Un analogo comportamento si riscontra anche nel prodotto di addizione dell'isosafrolo con l'acido nitroso. Io mi sono limitato a studiare il derivato che si ottiene con la piperidina.

Per prepararlo si versa sopra il nitrosito una piccola quantità di alcool e quindi una soluzione alcoolica concentrata di piperidina, in eccesso.

Se occorre, si determina la reazione, riscaldando un istante a bagno maria.

Generalmente però la massa si riscalda da sè ed il nitrosito ben presto si discioglie per dare un liquido limpido. Si raffredda e si versa in molta acqua. In tal modo si ottiene dapprima una specie

(1) Berl. Berichte XXIII, 3578.
(2) Berl. Berichte XXII, 2556.

di emulsione lattiginosa, dalla quale non tardano a separarsi cristalli, che si purificano ricristallizzandoli dall'alcool.

Si ottengono in tal modo squame bianchissime che fondono a 134°. La sostanza è abbastanza solubile nella maggior parte dei solventi e possiede proprietà basiche abbastanza pronunciate. Si discioglie facilmente negli acidi e con acido picrico dà un picrato che cristallizza in aghi gialli.

I numeri trovati all'analisi corrispondono a quelli richiesti dalla formola :

$$C_{15}H_{20}N_2O_3$$

Gr. 0,1914 di sostanza seccata nel vuoto diedero cc. 15,8 di azoto a 11° e 772 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	10,14	10,14

II. Perossido del diisonitrosoisosafrolo.

Anche per questa sostanza ho descritta la preparazione ed alcune proprietà nella mia precedente Memoria. Ne ho determinato anche il peso molecolare col metodo di Raoult, servendomi del benzolo come solvente e dell'apparecchio di Beckmann.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

Gr. 0,2228 di sostanza sciolti in gr. 14,93 di benzolo, dettero un abbassamento di gradi $\Delta = 0°,325$ nel punto di congelamento del solvente.

Da cui risulta :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_4$
Peso molecolare	224	220

È noto che Toennies ammetteva che il corrispondente derivato ottenuto dall'anetolo possedesse formola doppia.

Il perossido, che nell'azione dell'acido nitroso sopra l' isosafrolo si ottiene assieme al nitrosito, si può anche ottenere direttamente da quest'ultimo per azione dell' alcool a caldo. A questo scopo si bolle il nitrosito per alcune ore con alcool assoluto; il nitrosito

poco a poco scompare, e quando la soluzione è perfettamente limpida si scaccia la maggior parte dell'alcool. Si ottiene così un residuo giallognolo, semisolido, che non tarda a rapprendersi in una massa cristallina. La sostanza viene purificata dall'alcool e si presenta allora sotto forma di aghi gialli, fusibili a 124°, propri al perossido.

La seguente determinazione di azoto ne conferma l'identità.

Gr. 0,1798 di sostanza seccata a 100° diedero cc. 19,5 di azoto a 10°,2 e 736 mm..

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_4$
N	12,73	12,72

Il perossido del diisonitrosoisosafrolo è caratterizzato specialmente per la sua grande stabilità rispetto ai mezzi acidi. Si discioglie nell'acido solforico concentrato e da questa soluzione l'acqua lo precipita inalterato. Riscaldato a 150° in tubo chiuso con acido cloridrico concentrato resta in gran parte intatto; elevando ulteriormente la temperatura si trasforma in una massa carboniosa.

Anche l'anidride acetica non lo altera menomamente. Il perossido venne riscaldato in tubi chiusi con eccesso di anidride acetica fino alla temperatura di 210°, per circa 6 ore; non è conveniente riscaldare più alto altrimenti la sostanza viene in gran parte decomposta. Il contenuto dei tubi è costituito da una massa bruna, resinosa, che viene trattata con carbonato sodico allo scopo di eliminare l'eccesso di anidride acetica. Il prodotto così ottenuto lo si scioglie in alcool e si bolle per qualche tempo con nero animale. Per raffreddamento si ottengono cristalli, che purificati ulteriormente dall'alcool si presentano sotto forma di aghi bianchi che fondono a 124°, come la sostanza primitiva.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2246 di sostanza diedero gr. 0,4490 di CO_2 e gr. 0,0792 di H_2O.

II. gr. 0,2077 di sostanza diedero cc. 22,5 di azoto a 15°,2 e 760 mm..

In 100 parri :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{10}H_8N_2O_4$
C	54,52	—	54,54
H	3,91	—	3,63
N	—	12,88	12,72

Ho già fatto notare che il perossido che si ottiene direttamente dall'isosafrolo si presenta sotto forma di aghi fortemente colorati in giallo e che questa colorazione non si può togliere per quanto si ripeta la cristallizzazione di questa sostanza. D'altra parte essa è senza influenza sui risultati dell' analisi. Si tratta quindi molto probabilmente di una modificazione del perossido il quale può presentarsi in aghi bianchi oppure colorati in giallo. La stessa modificazione si ottiene riscaldando il perossido primitivo con tricloruro di fosforo; trattando in seguito con acqua e ricristallizzando dall'alcool si ottiene il prodotto che fonde a 124°.

Riducendo il perossido con zinco ed acido acetico, una parte, a seconda delle condizioni, può rimanere inalterata. Anche in questo caso si presenta in aghettini incolori che hanno la stessa composizione della sostanza primitiva, come lo prova la seguente analisi:

I. gr. 0,1888 di sostanza diedero gr. 0,3800 di CO_2 e gr. 0,0652 di H_2O.

II. gr. 0,1635 di sostanza diedero cc. 17,5 di azoto a 12°,5 e 759 mm..

In 100 parti :

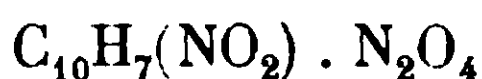
	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{10}H_8N_2O_4$
C	54,88	—	54,54
H	3,83	—	3,63
N	—	12,85	12,72

Una piccola differenza fra le due modificazioni si osserva trattandole con acido solforico concentrato. Il perossido giallo si colora dapprima in rosso intenso che poi passa al bruno ed al giallo; la modificazione bianca invece dà direttamente una colorazione gialla. Entrambe le sostanze però, trattate con potassa alcoolica, danno

uno stesso prodotto che descriverò più tardi; con acido nitrico danno l'identico nitroderivato e ridotte con stagno ed acido cloridrico forniscono entrambe la stessa sostanza di cui fra poco terrò parola. Non v'ha perciò alcun dubbio sulla loro identità.

Ossidato con permanganato, nelle oppurtune condizioni, il perossido fornisce acido piperonilico. Gr. 1 di perossido, finamente polverizzato, viene sospeso in acqua bollente resa fortemente alcalina con potassa. Vi si aggiunge quindi una soluzione bollente di 4 gr. di permanganato. Evaporata a b. m. la maggior parte dell'acqua, si acidifica con acido cloridrico e si estrae con etere. Il residuo, ricristallizzato dall' acqua bollente è acido piperonilico purissimo. Variando le condizioni si possono ottenere altri prodotti che descriverò a suo tempo.

1. *Nitroderivato del perossido del diisonitrosoisosafrolo*

$$C_{10}H_7(NO_2) . N_2O_4$$

Il perossido reagisce con l'acido nitrico concentrato per trasformarsi in un mononitroderivato. Questa reazione mostra ancora una volta la grande stabilità di cui è dotata questa sostanza.

Il nuovo prodotto si prepara nel miglior modo disciogliendo a piccole porzioni il perossido del diisonitrosoisosafrolo nell' acido nitrico (d = 1,45). È conveniente raffreddare di tanto in tanto onde evitare che il prodotto si resinifichi parzialmente; a questo scopo però è sufficiente raffreddare esternamente il vaso con acqua. Finita l' operazione si versa il liquido nell' acqua, si raccoglie su filtro la massa giallognola separata ed infine si lava con molta acqua. Cristallizzando alcune volte la sostanza dall'alcool si ottiene il prodotto purissimo che si presenta in aghi leggermente colorati in giallo, che fondono a 144°.

All'analisi si ebbero i seguenti numeri:

Gr. 0,2065 di sostanza diedero gr. 0,3414 di CO_2 e gr. 0,0552 di H_2O.

In 100 parti:

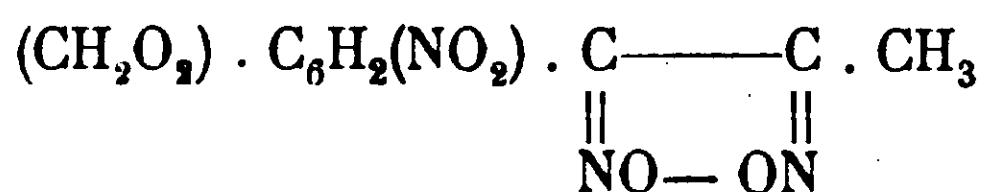
	trovato	calcolato
C	45,08	45,28
H	2,97	2,64

La sostanza è pochissimo solubile nell'alcool a freddo; si scioglie invece con maggiore facilità nel benzolo.

Finora non era stata studiata l'azione dell'acido nitrico sopra i perossidi delle diossime e perciò, sebbene la composizione del prodotto ora descritto corrisponda a quella di un derivato nitrico, poteva sorgere qualche dubbio intorno alla sua costituzione. Allo scopo di determinare con sicurezza la sua natura l' ho sottoposto all'ossidazione con permanganato.

La sostanza (1 p), finamente polverizzata, venne sospesa in acqua fortemente alcalinizzata con potassa; al liquido bollente venne aggiunta una soluzione pure bollente di camaleonte (4 p.). Quando il liquido è scolorato, si filtra, si concentra alquanto a b. m. e si estrae con etere onde esportare piccole quantità di sostanza inalterata e di altre impurezze. Acidificando infine con acido solforico diluito e quindi estraendo nuovamente con etere si ottiene una sostanza la quale convenientemente purificata fonde a 172^0 ed ha tutti i caratteri dell'acido nitropiperonilico descritto molti anni or sono da Jobst ed Hesse [1].

Al composto nitrico spetta quindi la seguente costituzione:

$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot \overset{}{C} \text{———} C \cdot CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO\text{—}ON \end{array}$$

In conformità a quanto hanno trovato questi autori le soluzioni del sale potassico dell' acido nitropiperonilico si colorano intensamente in rosso per riscaldamento. Di questo fenomeno si può trarne profitto per dimostrare che i perossidi, per azione degli alcali a caldo, si decompongono per dare gli acidi aromatici rispettivi; in questo caso la colorazione del liquido serve quasi da indicatore della reazione. Se si riscalda p. es. il nitroderivato del perossido con liscivia di potassa, il liquido dapprima lievemente giallognolo, assume una colorazione rossa; prolungando il riscaldamento la sostanza poco a poco scompare ed il liquido si colora intensamente in rosso porpora.

(1) Liebig's Annalen 199, 70.

2. *Derivato monobromurato*

$C_{10}H_7BrN_2O_4$

Anche per azione del bromo il perossido si trasforma in un monobromoderivato. Al perossido, disciolto nell'acido acetico glaciale si aggiunge, senza raffreddare, una soluzione acetica di bromo e si riscalda lievemente a b. m.. Si tratta quindi con eccesso di anidride solforosa onde togliere l'eccesso di bromo e la sostanza bianca in tal modo ottenuta, dopo lavata con molta acqua, viene ricristallizzata dall'alcool, in cui è molto più solubile del perossido primitivo.

Si ottengono in tal modo grandi aghi bianchissimi, abbastanza solubili negli ordinari solventi e che fondono verso 115°.

Una determinazione di bromo, eseguita col metodo di Cariue sopra la sostanza seccata nel vuoto, diede i seguenti numeri:
Gr. 0,2342 di sostanza diedero gr. 0,1487 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
Br	27,01	26,79

3. *Prodotti di riduzione del perossido del diisonitrosoisosafrolo.*

a) *Riduzione con acido acetico e polvere di zinco.*

Ho tentato l'azione di molti riducenti sopra il perossido del diisonitrosoisosafrolo; non tutti però mi hanno dato risultati egualmente buoni. Così p. es. per azione del sodio in soluzione alcoolica la sostanza viene facilmente intaccata; distillando il liquido alcalino si svolgono grandi quantità di ammoniaca, ed infine col vapore passa un olio che probabilmente non è altro che idrosafrolo. In questo modo la riduzione è quindi troppo profonda e perciò non ho potuto servirmene.

Migliori risultati ho ottenuto invece eseguendo la riduzione con polvere di zinco in soluzione acetica. In questo modo si forma però un miscuglio di parecchi prodotti e certamente non mi è stato facile il separarli ed il purificarli.

Alla soluzione calda del perossido nell' acido acetico glaciale si

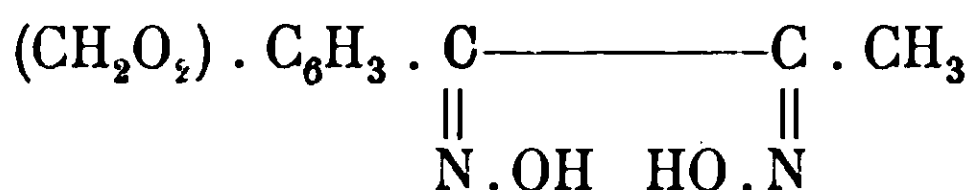
aggiunge della polvere di zinco in eccesso e si agita, avvertendo che il liquido si mantenga sempre in leggera ebollizione, dovuta in parte ad idrogeno che si svolge. Si continua per circa un'ora a mantenere il riscaldamento del liquido giallo-ranciato, in presenza sempre di eccesso di polvere di zinco.

Dopo questo tempo si versa il liquido chiaro sovrastante in molta acqua fredda.

Dapprima si separa del perossido inalterato, nella modificazione bianca, talora commisto ad un altro prodotto cristallizzato in aghi bianchi fusibili sopra 210° e che non ho ulteriormente studiati. Abbandonando il liquido a se stesso per qualche giorno si depositano sulle pareti del vaso cristallini bianchi, costituiti da una sostanza che dal perossido differisce perchè contiene una molecola d'idrogeno in più. La soluzione viene poi soprasaturata con potassa: una porzione estratta con etere dà per evaporazione del solvente un composto cristallizzato in bellissimi aghi bianchi della formola $C_{20}H_{18}N_2O_4$. L'altra invece distillata in corrente di vapore fornisce un olio che non tarda a solidificare in cristalli fusibili a 38°.

Dopo avere analizzato tutte queste sostanze che operando nel modo descritto si ottengono contemporaneamente, e dopo avere così determinato quale grado di riduzione esse rappresentano rispetto al perossido primitivo, non mi è stato difficile di trovare anche le condizioni opportune in cui di preferenza si formano singolarmente.

α-diisonitrosoisosafrolo

$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\displaystyle N.OH}{\overset{}{C}} \!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\!-\!\!\! \underset{\displaystyle HO.N}{\overset{}{C}} . CH_3
\end{array}
$$

Questa interessante sostanza differisce dal perossido primitivo perchè contiene due atomi d'idrogeno in più e perciò si deve considerare come il primo prodotto di riduzione. È quindi naturale che per ottenerla debba essere necessaria una riduzione molto moderata. Dopo qualche tentativo mi sono convinto che è opportuno eseguire la riduzione in soluzione alcoolica; in tal modo la reazione è molto netta e non è da temersi che il liquido si riscaldi sover-

chiamente. È però necessario di pesare esattamente le quantità del perossido e dell'acido acetico, e precisamente per ogni molecola di perossido si devono prendere due molecole (corrispondenti ad una molecola d'idrogeno) di acido acetico. Invece è bene adoperare un eccesso di polvere di zinco, in primo luogo perchè questo non è mai puro, secondariamente perchè in tal modo la reazione avviene in modo più uniforme. Grammi 3 del perossido si disciolgono a caldo in 40 cc. di alcool e vi si aggiunge 5 gr. di polvere di zinco. Alla soluzione mantenuta calda si aggiungono goccia a goccia gr. 1,5 di acido acetico glaciale, diluito con qualche cc. di alcool. Il liquido si colora leggermente in rossastro, e dopo terminata l'aggiunta dell'acido si separa alla pompa la polvere di zinco adoperata in eccesso. Il liquido filtrato si evapora in una capsula a b. m. in modo da scacciare la maggior parte dell'alcool. Il residuo colorato appena in giallo-bruno viene trattato con poca acqua acidulata con qualche goccia di acido cloridrico allo scopo di eliminare traccie di ossido di zinco che passano durante la filtrazione; in tal modo la massa sciroppsa non tarda a rapprendersi in bei cristalli che vengono purificati dal benzolo o dall'etere acetico.

Si ottengono così magnifici prismi incolori, splendenti, che fondono a 159° e che all'analisi diedero numeri che conducono alla formola:

$$C_{10}H_{10}N_2O_4$$

I. gr. 0,2193 di sostanza diedero gr. 0,4380 di CO_2 e gr. 0,0966 di H_2O.

II. gr. 0,2174 di sostanza diedero cc. 23,4 di azoto a 18°,2 e 760 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I	II.	
C	54,47	—	54,05
H	4,89	—	4,51
N	—	12,67	12,61

Questa sostanza e solubilissima nell'alcool anche a freddo, è facilmente solubile a caldo nell'etere acetico, poco nel benzolo bol-

lente. Si discioglie negli alcali e da queste soluzioni viene riprecipitata dall' anidride carbonica. Per trattamento con anidride acetica si trasforma nel

derivato diacetilico.

Per preparare questo prodotto si discioglie la sostanza in 3-4 volte il suo peso di anidride acetica e si riscalda lievemente a b. m.. Si raffredda quindi la soluzione limpida e si tratta con carbonato sodico allo scopo di eliminare l' eccesso dell' anidride. Rimane in tal modo una sostanza bianca che viene purificata ricristallizzandola dall'alcool; quando è pura si presenta sotto forma di grandi squame bianche che fondono a 138°.

L'analisi dette numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_{10}H_8N_2O_4(COCH_3)_2$$

I. gr. 0,2200 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,442 di CO_2 e gr. 0,097 di H_2O.

II. gr. 0,2093 di sostanza diedero cc. 17 d'azoto a 19° e 763 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	54,80	—	54,90
H	4,89	—	4,57
N	—	9,57	9,15

Questa sostanza è abbastanza solubile negli ordinari solventi; le soluzioni alcooliche si decompongono lentamente per dare un prodotto che ancora non ho studiato.

Ossidazione dell' α-diisonitrosoisosafrolo.

Sintesi del perossido.

L' α-diisonitrosoisosafrolo è molto sensibile agli agenti ossidanti. Il fenomeno si osserva bene e la reazione è assai netta, particolarmente impiegando il prussiato rosso.

Si discioglie la sostanza in una soluzione diluita di potassa e

quindi vi si aggiunge goccia a goccia una soluzione parimenti diluita di prussiato rosso, resa alcalina con qualche goccia di potassa. Ogni goccia di prussiato determina nel punto dove cade, la formazione di una sostanza biancastra; si agita con bacchetta di vetro e si continua l'aggiunta del prussiato finchè il liquido incomincia ad assumere la colorazione propria di quest' ultimo. Abbandonando per breve tempo a riposo si ottengono in tal modo aghettini che si lavano sul filtro e si purificano ricristallizzandoli dall' alcool. La sostanza pura si presenta sotto forma di aghi che fondono a 124^0, esattamente come il perossido del diisonitrosoisosafrolo.

Gr. 0,2220 di sostanza seccata a 100^0 diedero gr. 0,4460 di CO_2 e gr. 0,0794 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_8N_2O_4$
C	54,80	54,54
H	3,97	3,63

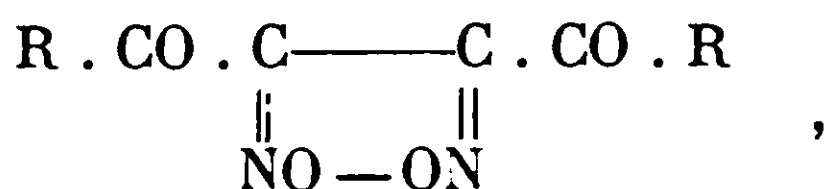
Per azione del prussiato rosso la sostanza ha quindi perduto nuovamente i due atomi d'idrogeno per rigenerare il prodotto primitivo.

Come è noto questo comportamento è proprio delle gliossime e la reazione è stata per la prima volta praticata da R. Koreff ([1]), il quale dalla β-naftochinondiossima ottenne il perossido corrispondente. In seguito è stata impiegata da K. Auwers e Victor Meyer ([2]) alle tre diossime del benzile e finalmente sopra più larga scala da R. Scholl ([3]).

Nel mentre, come dimostrano questi esempi, è molto facile trasformare le gliossime nei perossidi, ancora non era stato possibile realizzare la reazione inversa, il passaggio cioè dai perossidi alle gliossime. Così p. es. K. Auwers e Victor Meyer hanno tentata invano l' azione dello stagno ed acido cloridrico, solfuro di fosforo, acido jodidrico, sodio ed alcool ed anidride solforosa. Ri-

([1]) Berl. Berichte XIX, 183.
([2]) ibid. XXI, 784.
([3]) ibid. XXIII, 3490.

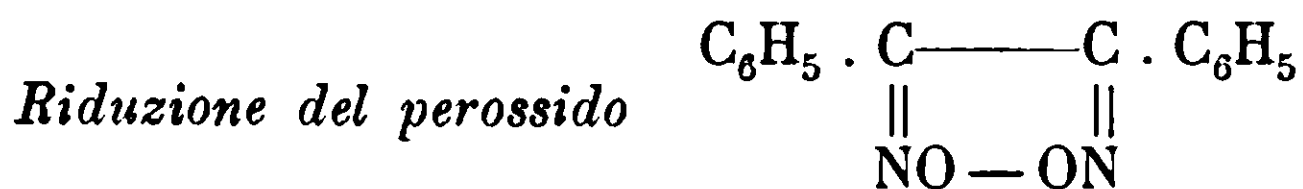
sultati negativi ebbero pure R. Koreff ([1]), Beckmann ([2]) ed Hollemann ([3]) il quale ha sperimentata l' azione di diversi riducenti sopra alcuni composti cui egli assegna la costituzione generale

$$\begin{array}{c} R\,.\,CO\,.\,C \text{———} C\,.\,CO\,.\,R \\ \quad\; \| \qquad\quad \| \\ \quad NO - ON \end{array} ,$$

e che egli ottenne per azione dell' acido nitrico sopra i chetoni aromatici :

$$R\,.\,CO\,.\,CH_3 \quad .$$

In tutti questi tentativi la sostanza rimase inalterata oppure diede prodotti di riduzione più profonda. Evidentemente la causa di questi insuccessi si deve ricercare nel fatto che questi chimici, più che di mettersi nelle condizioni opportune si sono preoccupati di impiegare i più svariati mezzi di riduzione.

In seguito ai risultati da me ottenuti, ho ritenuto opportuno di riprendere questi tentativi, operando però in condizioni identiche a quelle da me trovate. A questo scopo ho eseguita la

Riduzione del perossido $\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C \text{———} C\,.\,C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ NO - ON \end{array}$

Il perossido della difenilgliossima l' ho ottenuto, seguendo le norme date da K. Auwers e Victor Meyer, ossidando l' α-benzildiossima. Per preparare questa sostanza, dietro i consigli dei citati autori ([4]) feci bollire in soluzione alcoolica il benzile con un lieve eccesso di cloridrato d'idrossilamina. La diossima che si separa dopo alcune ore di riscaldamento venne purificata bollendola ripetutamente con alcool in cui è quasi insolubile. Per trasformarla nel perossido corrispondente, la diossima venne disciolta in una liscivia molto allungata di potassa e quindi trattata, ad intervalli, con una soluzione parimenti molto diluita di prussiato rosso, resa

([1]) Berl. Berichte XIX, 183.
([2]) ibid. XXII, 1588.
([3]) ibid. XX, 3359 e seguenti.
([4]) ibid. XXI, 784.

alcalina con qualche goccia di potassa. Dopo qualche ora, sul fondo del vaso si era raccolto il perossido che venne purificato dall'alcool. Il perossido così ottenuto fondeva a 114°, come hanno trovato gli autori menzionati.

Per la riduzione vennero disciolti a caldo gr. 1,3 del perossido in 17 cc. di alcool, ed alla soluzione, addizionata di 2 gr. di polvere di zinco vennero aggiunti goccia a goccia gr. 0,35 di acido acetico glaciale diluito con poco alcool. Come al solito, venne separato alla pompa l'eccesso di polvere di zinco e svaporato in una capsula a b. m. l'eccesso di alcool.

Il residuo sciropposo si tratta quindi con acqua addizionata di qualche goccia di acido cloridrico e così si ottiene una massa resinosa, lievemente colorata in roseo, che dopo alcuni minuti diventa solida e cristallina. Allo scopo di purificarla si filtra, si lava accuratamente alla pompa e quindi si tratta a freddo con un po' di alcool in cui è solubilissima. Siccome la soluzione non è perfettamente limpida, è mestieri filtrarla, e quindi si abbandona ad evaporazione spontanea. Volendo determinare la separazione di una parte della sostanza aggiungendo alcune goccie di acqua, si depone sempre sotto forma di goccie oleose che però non tardano a solidificare. Quando l'alcool è in gran parte evaporato, si ottengono bellissimi aghi bianchi, splendenti, i quali presentano il comportamento caratteristico della *γ-benzildiossima*, descritta da K. Auwers e Victor Meyer (¹).

Se si prende una piccola quantità di quei cristalli, si asciugano fra carta da filtro e quindi sopra un vetro di orologio si portano alla temperatura del b. m., dapprima fondono per poi solidificare di nuovo in una massa cristallina compatta. Se ora si prende la sostanza solidificata e dopo averla polverizzata si riscalda in tubicino di vetro, fonde una seconda volta verso 165° e poi si solidifica di nuovo; innalzando ancora la temperatura fonde infine una terza volta intorno a 200°, con decomposizione. Questo strano comportamento è dovuto al fatto che la sostanza a 100° perde l'alcool di cristallizzazione che contiene e verso 164-166° si trasforma nella β-diossima che fonde a 207°.

Per l'analisi la sostanza venne seccata dapprima nel vuoto quindi, per un istante riscaldata a 100°.

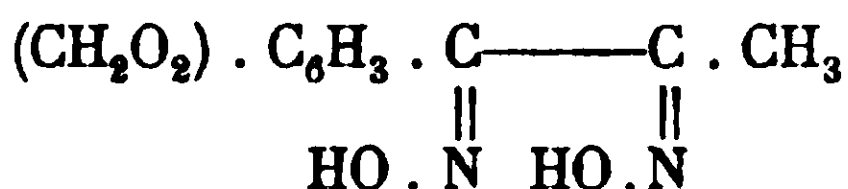
(¹) Berl. Berichte XXII, 711.

Gr. 0,2330 di sostanza diedero cc. 24,1 di azoto a 22°,7 e 760 mm..
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{10}N_2O_2$
N	11,97	11,77

In tal modo si è quindi realizzata la trasformazione del perossido nella γ-diossima del benzile.

β-*diisonitrosoisosafrolo*

$$\begin{array}{l}(CH_2O_2)\,.\,C_6H_3\,.\,C \text{———} C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \| \qquad\;\; \| \\ \qquad\quad HO\,.\,N \quad HO\,.\,N\end{array}$$

Come ora ho accennato, e come K. Auwers e Victor Meyer hanno messo in rilievo, la γ-diossima del benzile è molto instabile e facilmente si trasforma nella β-diossima. In modo perfettamente simile si comporta l' α-diossima ottenuta dal perossido dell' isosafrolo, e per riscaldamento passa ad un isomero che chiamerò β-*diisonitrosoisosafrolo.*

Per ottenerlo si pone una piccola quantità della sostanza (1 — 2 gr.) in un tubo da saggio e si riscalda per circa un'ora a 159°, punto di fusione della stessa. Dopo qualche tempo si nota che la massa, colorata in giallo-bruno, si è in gran parte solidificata. Si ritira allora il tubo da saggio dal bagno, lo si spezza, e la massa, finamente polverizzata viene fatta bollire con alcool, impiegando un po' di nero animale. In questo modo si ottiene la sostanza perfettamente pura, la quale si presenta in forma di prismi incolori, splendenti, che fondono a 209°, con decomposizione.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_4$$

Gr. 0,2153 di sostanza diedero gr. 0,4270 di CO_2 e gr. 0,0918 di H_2O.
In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	54,08	54,05
H	4,73	4,51

La nuova diossima è assai poco solubile nell' alcool freddo, a differenza dell'isomero precedentemente descritto. Per trattamento con anidride acetica, a caldo, dà un prodotto che ha i caratteri del diacetilderivato ottenuto dall'altra ossima.

Ossidata con prussiato rosso, in soluzione alcalina e nel modo poc'anzi descritto, dà lo stesso perossido, che fonde a 124°.

La trasformazione dalla α-diossima nell'isomero β-, si può effettuare anche in altro modo, altrettanto semplice. Se si discioglie l' α-diossima in acido acetico glaciale, e quindi si tratta con una soluzione concentrata di nitrito potassico, il liquido si colora dapprima in ranciato e dopo qualche istante depone una grande quantità di cristalli costituiti dalla β-diossima commista a piccole quantità di perossido, prodotto per l'azione ossidante dall'acido nitroso. Bollendo con un poco di benzolo il perossido passa subito in soluzione e rimane indietro la β-diossima purissima.

Omoacetopiperone

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH_2 . CO . CH_3$$

Ho già indicato come questo prodotto si ottenga per ebollizione prolungata del perossido del diisonitrosoisosafrolo con zinco ed acido acetico.

Esso si presenta sotto forma di bei cristalli, quasi incolori che fondono a 38°; possiedono un leggero odore aggradevole che ricorda quello dell' isosafrolo. È molto solubile nella maggior parte dei solventi; si scioglie invece pochissimo nell' etere petrolico. Per l'analisi venne purificato sciogliendo il prodotto in benzolo e precipitando con etere petrolico.

Una combustione eseguita sopra la sostanza seccata nel vuoto diede numeri che conducono alla formola:

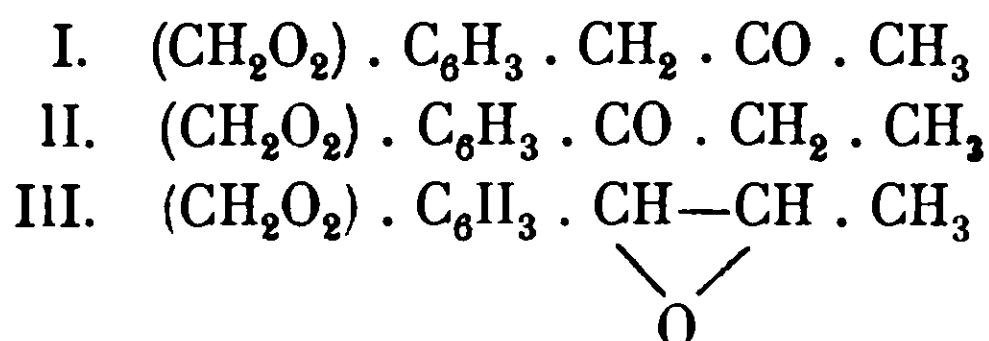
$$C_{10}H_{10}O_3$$

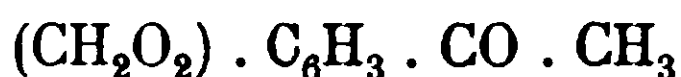
Gr. 0,2343 di sostanza diedero gr. 0,5814 di CO_2 e gr. 0,1235 di H_2O.

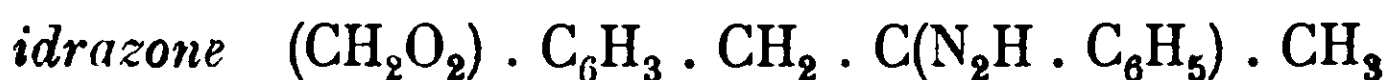
In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	67,67	67,41
H	5,85	5,62

Evidentemente, per questa formola sono possibili tre isomeri, trascurando il derivato aldeidico, poco verosimile:

$$\text{I.} \quad (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_3$$
$$\text{II.} \quad (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_3$$
$$\text{III.} \quad (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, \underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH} \,.\, CH_3$$

La formola III resta esclusa perchè la sostanza reagisce con la fenilidrazina; restano quindi a considerarsi le formolo I e II. Tenendo conto però del fatto che l'acetopiperone

$$(CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CO \,.\, CH_3$$

fonde a 87-88°, è poco probabile che ad un composto della formola II possa competere il punto di fusione 38°. Alla sostanza da me ottenuta spetta quindi con tutta probabilità la costituzione rappresentata dalla formola I, ed io propongo di chiamarla *omoacetopiperone* (1). Con fenilidrazina dà l'

idrazone $(CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CH_2 \,.\, C(N_2H \,.\, C_6H_5) \,.\, CH_3$

Questo composto si ottiene riscaldando per qualche minuto a b. m. il chetone con una soluzione acetica di fenilidrazina.

Per raffreddamento si separa la nuova sostanza sotto forma di aghi giallo-ranciati, che purificati dall'alcool fondono a 97°. È una sostanza molto alterabile, ed all'aria, dopo qualche tempo, finisce per resinificarsi completamente.

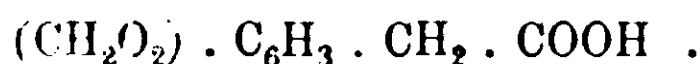
I numeri trovati all'analisi concordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{16}H_{16}N_2O_2$$

Gr. 0,1504 di sostanza diedero cc. 13,5 di azoto a 15°,2 e 760 mm.. In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	10,67	10,44

(1) Nello stesso modo che si chiama p. es. omopiperonilico l'acido

$$(CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CH_2 \,.\, COOH \,.$$

Sostanza $C_{20}H_{18}N_2O_4$ (?)

Più sopra ho già fatto vedere come, per riduzione con zinco ed acido acetico si ottenga, oltre alle descritte, anche un'altra sostanza che fonde a 180° e di cui ho anche indicato il modo di prepararla. Così operando però questa sostanza si forma in quantità troppo piccola e per evitare la formazione degli altri composti è bene operare in condizioni un po' differenti.

La si ottiene nel miglior modo disciogliendo il perossido (3 gr.) in 40 cc. di alcool, cui si aggiungono 6 gr. di polvere di zinco, e versando goccia a goccia nel liquido bollente circa 3 gr. di acido acetico glaciale. Separato alla pompa l'eccesso di polvere di zinco, il liquido viene evaporato in una capsula a b. m.. Si ottiene così un residuo cristallino, colorato in giallognolo che si lava con un po' d'acqua leggermente acidulata con acido cloridrico.

Ricristallizzata dall'alcool si presenta sotto forma di grandi aghi bianchi, appiattiti, che fondono a 180°.

All'analisi si ebbero numeri che si avvicinano a quelli richiesti dalla formola:

$$C_{20}H_{18}N_2O_4$$

I. gr. 0,2049 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,5145 di CO_2 e gr. 0,0912 di H_2O.

II. gr. 0,1815 di sostanza diedero cc. 12,6 di azoto a 14°,8 e 753 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	68,45	—	68,57
H	4,94	—	5,14
N	—	8,19	8,00

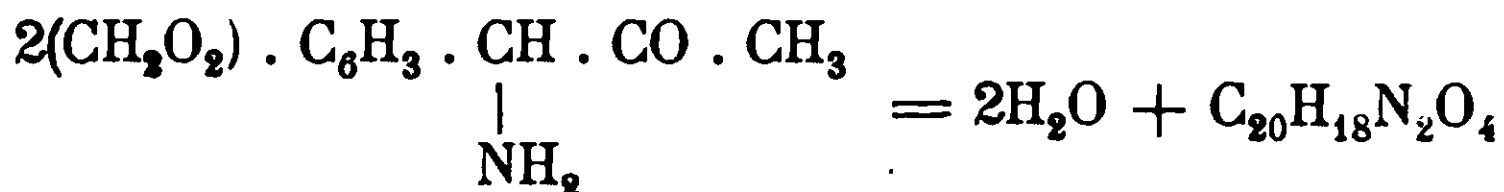
Una determinazione di peso molecolare col metodo di Raoult, servendomi del benzolo come solvente e dell'apparecchio di Beckmann, diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2856 di sostanza sciolti in gr. 15,32 di benzolo dettero un abbassamento di gradi $\Delta = 0^0{,}248$ nel punto di congelamento del solvente.

Da cui risulta :

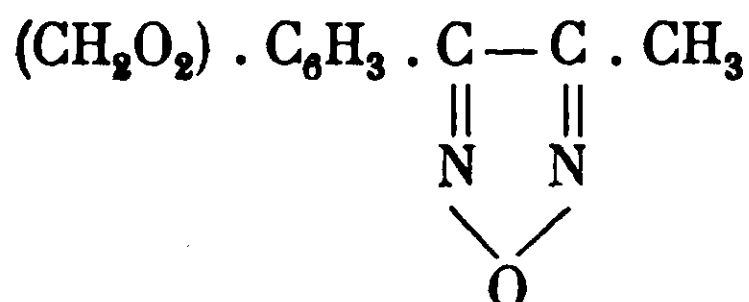
	trovato	calcolato
Peso molec.	368	350

Questa sostanza si potrebbe immaginare come derivata dalla condensazione di due molecole della base chetonica dapprima formatasi :

$$2(CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}} . CO . CH_3 = 2H_2O + C_{20}H_{18}N_2O_4$$

Trattandosi però di una sostanza piuttosto complessa è necessario uno studio più esteso per stabilire con maggiore sicurezza la sua natura. Il nuovo composto si comporta come una debole base; negli acidi concentrati si scioglie e diluendo con acqua viene nuovamente messa in libertà. Nell' acido solforico concentrato si discioglie con magnifica colorazione violetta.

b. *Riduzione con stagno ed acido cloridrico.*

Anidride del diisonitrosoisosafrolo

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . \underset{\displaystyle N}{\underset{\|}{C}} - \underset{\displaystyle N}{\underset{\|}{C}} . CH_3 \quad (N \diagdown O \diagup N)$$

In modo del tutto differente dallo zinco ed acido acetico, il perossido viene ridotto impiegando stagno ed acido cloridrico. Con questo trattamento esso perde un atomo di ossigeno.

La sostanza, finamente polverizzata, si sospende in un eccesso di acido cloridrico concentrato, e riscaldando a b. m. si aggiunge poco per volta dello stagno granulato. È conveniente di prolungare il riscaldamento per qualche ora, giacchè altrimenti la riduzione non avviene mai completa. Dopo questo tempo il perossido si è apparentemente fuso e trasformato in un olio denso, giallo, che in parte galleggia sul liquido ed in parte impregna l' eccesso di stagno impiegato. In alcuni casi, e specialmente quando si tratta

di perossidi che hanno punto di fusione elevato, è conveniente operare la riduzione in soluzione cloridrico-alcoolica.

Il liquido ancora caldo si decanta dallo stagno e si tratta con molta acqua. La sostanza cristallina che in tal modo si separa viene ricristallizzata una volta dall' alcool ed infine dal benzolo, impiegando nero animale. Bollendo lo stagno con poco alcool si ottiene una nuova quantità della sostanza. Il prodotto così ottenuto si presenta in splendidi cristalli molto rifrangenti che fondono a 86°. Quando invece si separa dall' alcool si ottengono piccole squame brillanti. Per l'analisi mi sono giovato della sostanza purificata dall'alcool e seccata nel vuoto.

I numeri ottenuti corrispondono alla formola

$$C_{10}H_8N_2O_3$$

I. gr. 0,2229 di sostanza diedero gr. 0,4810 di CO_2 e gr. 0,0866 di H_2O.

II. gr. 0,1559 di sostanza diedero cc. 18 di azoto a 9°,2 e 750 mm.

Iu 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	58,85	—	58,82
H	4,30	—	3,92
N	—	13.84	13,72

La sua molecola è semplice come lo dimostra la seguente determinazione del peso molecolare, eseguita col metodo di Raoult, ed impiegando il benzolo come solvente.

I. gr. 0,3231 di sostanza sciolti in gr. 14,92 di benzolo, dettero un abbassamento di gradi $\Delta = 0°,555$ nel punto di congelamento del solvente.

II. gr. 0,1051 di sostanza aggiunti alla soluzione precedente, dettero un abbassamento complessivo di $\Delta = 0°,715$.

Da cui risulta:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Peso molec.	191	197	204

Quando la riduzione non si protrae per lungo tempo allora è molto facile che una parte della sostanza primitiva rimanga inalterata; è quasi impossibile separare le due sostanze da un tal miscuglio, perchè le loro solubilità nella maggior parte dei solventi sono ad un di presso le stesse. Evidentemente un miscuglio di questo genere ha tratto Toennies in errore, facendogli attribuire al prodotto di riduzione del derivato dell'anetolo la formola

$$(OCH_3) . C_6H_4 . C_3H_3 . N_4O_6 . C_3H_3 . C_6H_4 . (OCH_3)$$

Tuttavia ho trovato che il prodotto di riduzione si può in ogni caso isolare trattando il miscuglio con potassa alcoolica, la quale lascia inalterata l'anidride del diisonitrosoisosafrolo, mentre trasforma il prodotto primitivo in una modificazione solubile nell'acqua, come dimostrerò in seguito, e che perciò si può facilmente eliminare.

L'anidride del diisonitrosoisosafrolo è poco solubile nell'alcool a freddo, si discioglie meglio in etere acetico ed acetone ed è solubilissima nel benzolo. Nell'acido solforico concentrato si discioglie inalterata.

Lo stesso prodotto si ottiene per analogo trattamento della modificazione bianca del perossido.

I seguenti numeri ne confermano l'identità:

Gr. 0,1488 di sostanza diedero cc. 17,3 di azoto a $15^0,5$ e 758 mm..

In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	13,78	13,72

La stessa sostanza si può inoltre ottenere eseguendo la

c. *Riduzione con solfuro di fosforo.*

La sostanza ridotta in polvere fina e mescolata con un eccesso di solfuro di fosforo viene riscaldata in una stortina munita di un tubo di svolgimento che pesca in un cilindro pieno di acqua. Questa ha per scopo di trattenere quantità non indifferenti della sostanza che se ne sfuggirebbero allo stato di vapore causa la violenza della reazione. Si tritura la massa che rimane nella storta

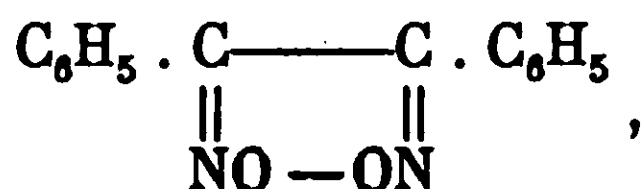
e si riscalda con liscivia di potassa onde eliminare l' eccesso di solfuro. Il prodotto insolubile, purificato nel modo poc' anzi descritto presenta tutte le proprietà dell' anidride ottenuta per mezzo dello stagno ed acido cloridrico.

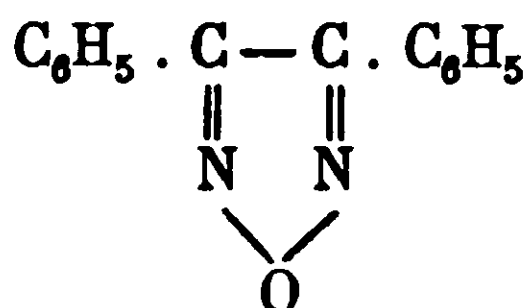
Gr. 0,2084 di sostanza diedero cc. 24,4 di azoto a 15° e 759 mm..

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_8N_2O_6$
N	13,92	13,72

La formazione di questa sostanza, anche in presenza di eccesso di solfuro di fosforo, mostra come essa sia resistente ad un'ulteriore riduzione. È noto che anche il perossido

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C\text{———}C\,.\,C_6H_5 \\ \|\qquad\| \\ NO-ON \end{array} ,$$

per azione dello stagno ed acido cloridrico oppure del solfuro di fosforo dà l'anidride

$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C-C\,.\,C_6H_5 \\ \|\quad\| \\ N\quad N \\ \diagdown\diagup \\ O \end{array}$$

III. Azione della potassa alcoolica sopra il perossido del diisonitrosoisosafrolo.

Per azione della potassa alcoolica, il perossido si trasforma prontamente in una sostanza isomera. Per ottenerla si discioglie, a caldo, il perossido nella sufficiente quantità di alcool e quindi vi si aggiunge una soluzione alcoolica di potassa, in forte eccesso La colorazione del liquido passa subito al rosso bruno; si versa allora la soluzione limpida in molta acqua, si filtra se è necessario e quindi si acidifica con acido acetico oppure vi si fa passare una corrente di anidride carbonica, i quali determinano immediatamente la formazione di un voluminoso precipitato bianco giallognolo.

Allo scopo della purificazione la sostanza, ben lavata e seccata

nel vuoto, viene ricristallizzata ripetute volte dall'etere acetico, in cui è abbastanza solubile a caldo. È bene adoperare a questo scopo solventi anidri altrimenti si corre rischio che la sostanza vada in gran parte decomposta. Il prodotto in tal modo ottenuto si presenta in aghettini microscopici raggruppati a sfera; purissima è quasi perfettamente bianca, ma non tarda ad assumere una lieve colorazione rosea.

All'analisi si ebbero numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_{10}H_8N_2O_4$$

I. gr. 0,2289 di sostanza diedero gr. 0,4604 di CO_2 e gr. 0,0779 di H_2O.

II. gr. 0,2296 di sostanza diedero cc. 23,9 di azoto a $10^0,8$ e 767 mm..

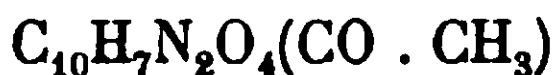
In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	54,85	—	54,54
H	3,78	—	3,63
N	—	12,72	12,72

Il nuovo prodotto fonde a 185^0 con decomposizione; è abbastanza solubile nell' alcool, acetone ed etere acetico; quasi insolubi e nel benzolo e nell'etere petrolico.

Negli alcali si discioglie facilmente e da queste soluzioni viene nuovamente riprecipitata dagli acidi. Le soluzioni alcaline vengono decomposte dal prussiato rosso. Il pentacloruro di fosforo, in soluzione eterea ed a bassa temperatura la trasforma in prodotti resinosi da cui non ho potuto ricavare nulla di definito. Gli acidi diluiti, a caldo, la trasformano in nitrile piperonilico. In soluzione cloroformica ed acetica non addiziona bromo. Trattata con anidride acetica dà un

Derivato monoacetilico

$$C_{10}H_7N_2O_4(CO\ .\ CH_3)$$

Questa sostanza si ottiene disciogliendo il prodotto nell'anidride acetica e riscaldando a b. m., Si deve evitare di riscaldare troppo

forte od a lungo, perchè la sostanza viene facilmente decomposta.

L'eccesso di anidride acetica viene eliminato con carbonato sodico, ed il prodotto ben lavato e seccato nel vuoto si cristallizza dall'acetone; non è prudente adoperare nero animale. Dopo alcune ricristallizzazioni si ottiene la sostanza sotto forma di laminette splendenti quasi incolore che fondono a 129°.

All'analisi si ebbero numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formola :

$$C_{10}H_7N_2O_4(CO\ .\ CH_3)$$

Gr. 0,2263 di sostanza diedero gr. 0,4557 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	54,92	54,96
H	3,98	3,82

Siccome questa sostanza è molto più stabile e molto più facilmente solubile del prodotto da cui deriva, così me ne sono servito per eseguire una determinazione del peso molecolare, col metodo di Raoult, in soluzione acetica, impiegando come sempre l'apparecchio di Beckmann.

I risultati ottenuti sono i seguenti :

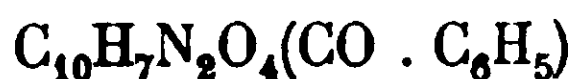
I. gr. 0,1011 di sostanza sciolti in gr. 15,09 di acido acetico, dettero un abbassamento di gradi $\Delta = 0°,110$ nel punto di congelamento del solvente.

II. gr. 0,0504 di sostanza aggiunti alla soluzione precedente, dettero un abbassamento complessivo di gradi $\Delta = 0°,155$.

Da cui risulta :

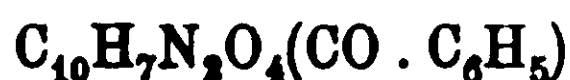
	trovato		calcolato
	I.	II.	
Peso molec.	237	252	262

Derivato benzoilico

$$C_{10}H_7N_2O_4(CO\ .\ C_6H_5)$$

Questo prodotto si prepara nel miglior modo seguendo il metodo proposto da Baumann. Alla sostanza disciolta in liscivia di soda

si aggiunge goccia a goccia il cloruro di benzoile, agitando fortemente. Quando l'odore del cloruro di benzoile è scomparso si aggiunge una nuova quantità di quest' ultimo, avvertendo però che il liquido si mantenga sempre alcalino. La massa in tal modo ottenuta viene lavata accuratamente con acqua e dopo averla seccata nel vuoto, si ricristallizza dall' acetone. Si ottengono in tal modo cristallini durissimi, dotati di vivo splendore che fondono a 146° con decomposizione.

I risultati dell'analisi eseguita sopra la sostanza seccata nel vuoto conducono alla formola :

$$C_{10}H_7N_2O_4(CO \cdot C_6H_5)$$

I. gr. 0,1743 di sostanza diedero gr. 0,4018 di CO_2 e gr. 0,0644 di H_2O.

II. gr. 0,1586 di sostanza diedero cc. 11,4 di azoto a 7°,8 e 763 mm..

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	62,87	—	62,96
H	4,10	—	3,71
N	—	8,81	8,61

Anche questa sostanza è molto più stabile del prodotto da cui deriva.

Azione della fenilidrazina.

L'isomero del perossido, ottenuto per trattamento di questo con potassa alcoolica, può anche reagire con la fenilidrazina, per dare un composto ben caratterizzato. Conviene operare in soluzione acetica; si discioglie a caldo la sostanza in acido acetico glaciale, cui venne prima aggiunta della fenilidrazina in eccesso. La soluzione si colora in giallo-bruno e si osserva anche un debole svolgimento gassoso. Dopo circa 10 minuti si raffredda e si versa il liquido in molta acqua che determina la separazione di una sostanza gialla in gran parte cristallina. La purificazione di questo prodotto offre certe difficoltà, perchè è facilmente alterabile. Si riesce nel miglior modo disciogliendolo in acetone bollente, e quindi aggiungendo

alla soluzione ancora calda un poco di etere petrolico. Per raffreddamento si ottengono in tal modo begli aghi gialli che fondono non nettamente verso 168°.

L' analisi della sostanza seccata nel vuoto diede numeri che si accostano a quelli richiesti dalla formola

$$C_{22}H_{18}N_4O_2$$

I. gr. 0,2075 di sostanza diedero gr. 0,5415 di CO_2 e gr. 0,0855 di H_2O.

II. gr. 0,1928 di sostanza diedero cc. 24,4 di azoto a 10°,8 e 765 mm..

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	71,17	—	71,35
H	4,58	—	4,86
N	—	15,39	15,13

Dalle interessanti ricerche di Just, risulta che le sostanze contenenti gruppi ossimici , per trattamento con fenilidrazina, in generale si trasformano nei corrispondenti idrazoni. In questo caso però la reazione è andata probabilmente più oltre, e nella molecola di questa sostanza è entrata un secondo residuo della fenilidrazina. Questo risultato invita anzi a studiare l' azione della fenilidrazina anche su quei composti nei quali il residuo dell' idrossilamina ha concorso alla formazione di un anello chiuso.

Rappresentando il composto primitivo con la formola

$$C_{10}H_7O_2(NO)(NOH)$$

si nota che la nuova sostanza potrebbe essere rappresentata anche nel seguente modo :

$$C_{10}H_7O_2(N_2C_6H_5)(N_2HC_6H_5)$$

Ossidazione in soluzione alcalina.

Le soluzioni alcaline dell'isomero del perossido del diisonitrosoisosafrolo vengono prontamente ossidate dal camaleonte.

1 grammo della sostanza viene sciolta nella sufficiente quantità di soluzione diluitissima di potassa, ed al liquido bollente si aggiunge una soluzione diluita e calda di permanganato potassico (1,5 gr.).

Il liquido si scolora prontamente, si filtra ancora caldo e per raffreddamento si separano aghettini bianchi in grande copia; un'altra quantità se ne può avere estraendo il liquido con etere. Il prodotto viene purificato dall' alcool ed in tal modo si ottengono grandi aghi che fondono a 94°, e che possiedono l' odore caratteristico del nitrile piperonilico.

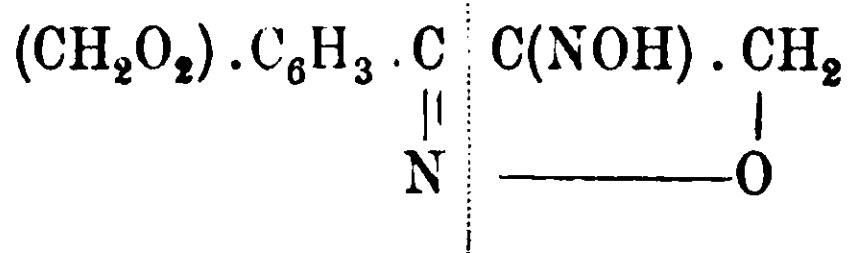
La sua identità viene anche provata dalla seguente combustione eseguita sopra il prodotto seccato nel vuoto.

Gr. 0,2056 di sostanza diedero gr. 0,4915 di CO_2 e gr. 0,0684 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_5NO_2$
C	65,20	65,30
H	3,69	3,40

La formola proposta per l' isomero del perossido spiegherebbe bene anche la formazione del nitrile piperonilico :

$$
\begin{array}{ll}
(CH_2O_2).C_6H_3.\overset{}{C} & C(NOH).CH_2 \\
\quad\quad\quad\quad\quad \| & \quad\quad\quad\quad\quad | \\
\quad\quad\quad\quad\quad N & \text{———————}O
\end{array}
$$

Con uno studio più approfondito mi riservo di determinare in modo sicuro anche la costituzione di questa interessante sostanza.

Bologna, luglio 1892.

Azione dell'acido nitroso sopra l'isapiolo;

memoria di A. ANGELI e P. BARTOLOTTI.

(*Giunta il 26 agosto 1892*).

Come uno di noi ha recentemente dimostrato, i composti aromatici a catena propenilica,

$$R\,.\,CH = CH\,.\,CH_3\quad ,$$

che contengono cioè il doppio legame vicino al residuo fenico, sono in grado di addizionare acido nitroso per dare i nitrositi

$$R\,.\,C_3H_5\,.\,N_2O_3$$

ed i corrispondenti derivati anidridici

$$R\,.\,C_3H_3\,.\,N_2O_2\quad .$$

A questi composti appartiene, come è noto, anche l'isapiolo

$$C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C_3H_5$$

ed uno di noi ha già avuta occasione di far vedere come, in armonia con la regola generale trovata per altri composti dello stesso tipo, anche questa sostanza reagisce con l'acido nitroso.

Approfittando di una certa quantità di materiale che abbiamo trovato nella collezione di questo laboratorio, abbiamo giudicato opportuno di sottoporre ad uno studio più dettagliato i prodotti che in tal modo si ottengono.

Per azione dell'acido nitroso sopra l'isapiolo si forma il nitrosito

$$C_6H(OCH_3)_2(CH_2O_2)\,.\,C_2H_5\,.\,N_2O_3$$

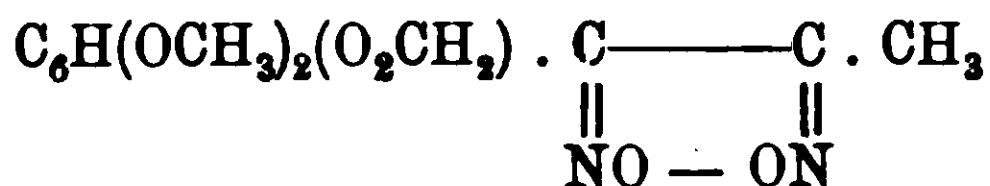
ed il composto anidridico dello stesso

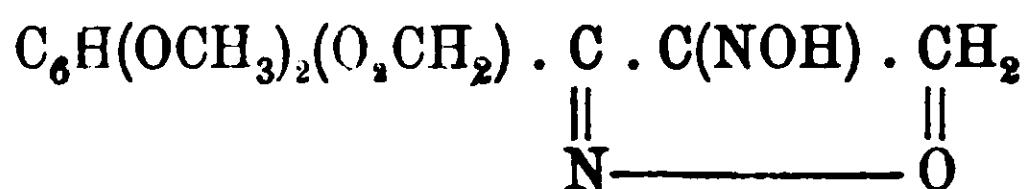
$$C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C_3H_3\,.\,N_2O_2\quad .$$

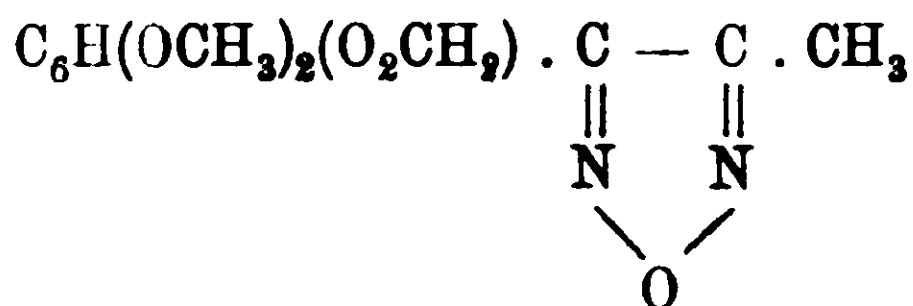
Il comportamento chimico di queste sostanze è perfettamente iden-

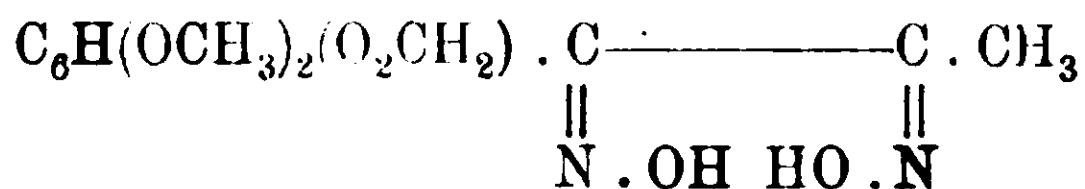
tico a quello dei derivati analoghi ottenuti dall'isosafrolo, mediante lo studio dei quali, uno di noi ha potuto determinare la costituzione di questi interessanti composti.

Il derivato anidridico in parola, e che per brevità chiameremo *perossido del diisonitrosoisapiolo*, ha la seguente costituzione:

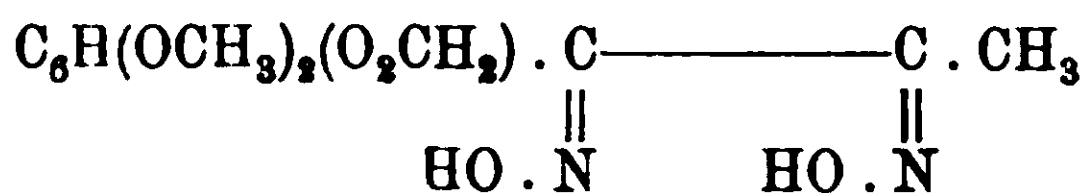
$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO - ON \end{array}$$

Per trattamento con potassa alcoolica questa sostanza si trasforma in un isomero cui probabilmente spetta la struttura:

$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C \,.\, C(NOH) \,.\, CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \text{—————} O \end{array}$$

Per riduzione con stagno ed acido cloridrico il perossido del diisonitrosoisapiolo perde un atomo di ossigeno per trasformarsi in un derivato furazanico (azossazolo):

$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C - C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \quad N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\; \diagdown \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O \end{array}$$

Se invece la riduzione si effettua con zinco ed acido acetico, usando le dovute cautele, il perossido addiziona due atomi d'idrogeno e dà una diossima che chiameremo *α-diisonitrosoisapiolo*, alla quale, per analogia al composto ottenuto per lo stesso trattamento dal perossido delle benzildiossime, è assai probabile che spetti la configurazione:

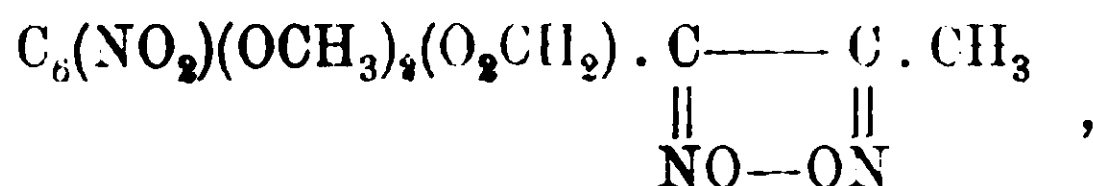
$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C \text{—————} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \,.\, OH \quad HO \,.\, N \end{array}$$

Ossidato con prussiato rosso ridà il perossido primitivo. Questa diossima, per riscaldamento, si trasforma facilmente in un isomero,

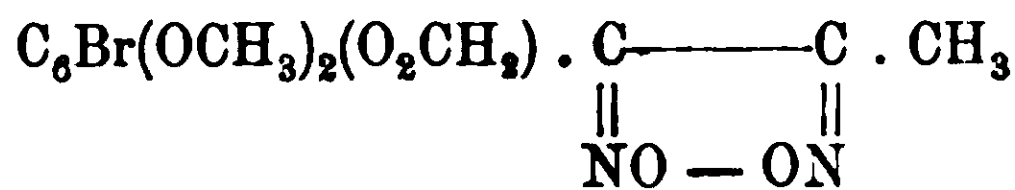
che chiameremo β-*diisonitrosoisapiolo,* probabilmente della configurazione :

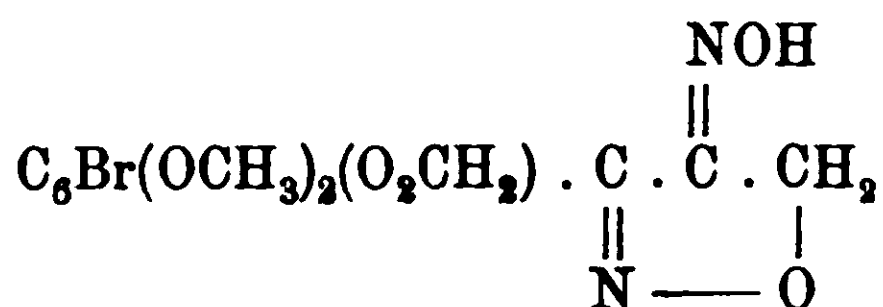
$$\begin{array}{llll} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C & \text{———} & C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| & & \| \\ \qquad\qquad\quad HO\,.\,N & & HO\,.\,N \end{array}$$

Ossidando con permanganato il perossido del diisonitrosoisapiolo, nelle opportune condizioni, si ottiene un acido che è identico a quello che per stesso trattamento dà il suo nitroderivato ed il perossido del diisonitrosoisosafrolo.

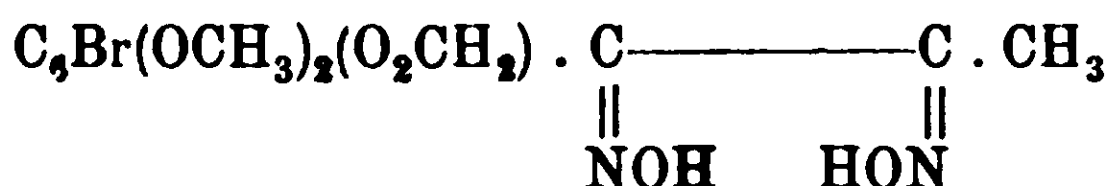
Abbiamo in seguito preparato il nitro ed il bromoderivato del perossido del diisonitrosoisapiolo; questi composti presentano un certo interesse, giacchè i gruppi NO_2 e Br trovandosi in posizione orto rispetto alla catena laterale dell' isapiolo, era da aspettarsi che la presenza di questi residui negativi potesse avere influenza sui gruppi nitrosi ed isonitrosi, e perciò imprimere altri caratteri ai composti sostituiti in tal modo ottenuti.

Il comportamento del *perossido del diisonitrosonitroisapiolo*

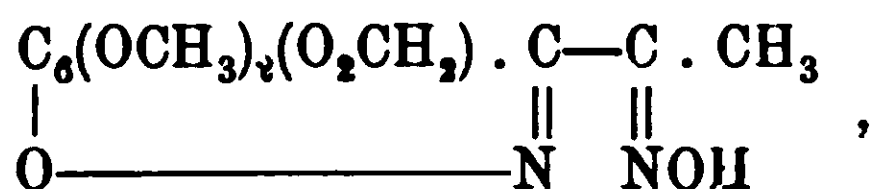
$$\begin{array}{lll} C_6(NO_2)(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C & \text{——} & C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| & & \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO & \text{—} & ON \end{array}\quad ,$$

rassomiglia molto a quello del perossido primitivo. È però rimarchevole il fatto che finora non ci è stato possibile trasformarlo nell' isomero per azione della potassa alcoolica. Questo passaggio invece si realizza con la massima facilità quando si sottopone allo stesso trattamento il *perossido del diisonitrosobromoisapiolo*

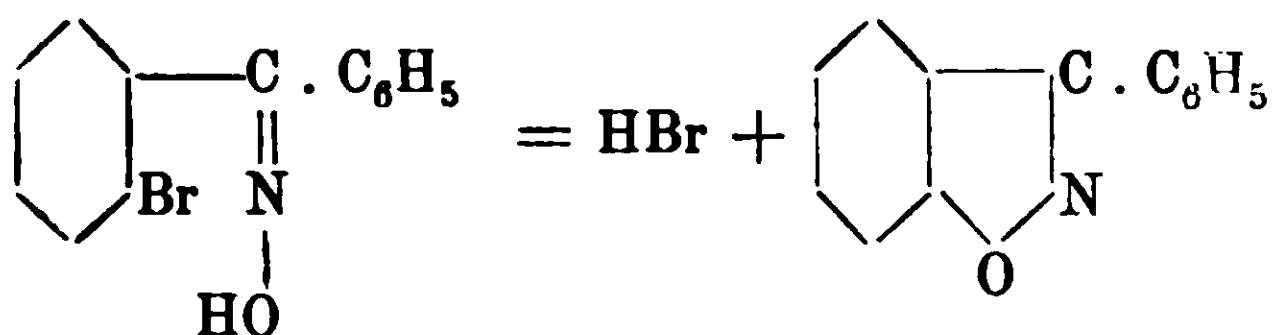
$$\begin{array}{lll} C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C & \text{———} & C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \| & & \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NO & \text{—} & ON \end{array}$$

in tal modo si ottiene un prodotto cui probabilmente spetta la costituzione

$$\begin{array}{llll} & & NOH & \\ & & \| & \\ C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C & . & C & .\,CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| & & & \;| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad N & \text{——} & & O \end{array}$$

Siccome il perossido del diisonitrosobromoisapiolo non contiene più idrogeni benzolici liberi, questo fatto dimostra come gli atomi di idrogeno del nucleo aromatico non prendano parte a questa trasformazione. Anche il bromoperossido per riduzione con zinco ed acido acetico dà la diossima

$$\begin{array}{l} C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; NOH \quad HON \end{array}$$

che si può trasformare in un prodotto della stessa composizione.

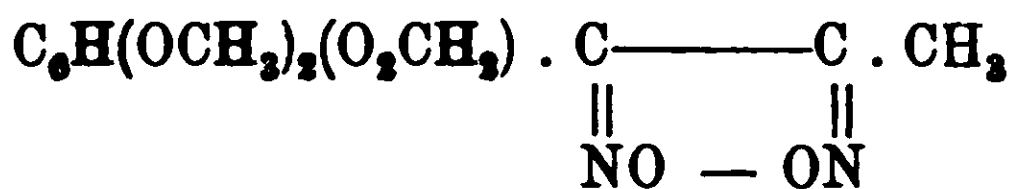
Era da aspettarsi che questa diossima possa anche perdere una molecola di acido bromidrico per dare il composto

$$\begin{array}{l} C_6(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C\text{—}C \,.\, CH_3 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \quad \| \\ O\text{——————————}N \;\; NOH \end{array} ,$$

terzo isomero del perossido primitivo e che si potrebbe considerare come un derivato dell' indossazene, il primo rappresentante del quale è stato recentemente ottenuto da Catbcart e Victor Meyer ([1]) trattando con idrossilammina l'o-bromobenzofenone:

$$C_6H_4(Br)\text{—}C(C_6H_5){=}N\text{—}OH = HBr + C_6H_4\!\!<\!\!\begin{array}{l} C(C_6H_5) \\ \| \\ N \end{array}\!\!>\!\!O$$

Questa trasformazione però non è riuscita nel caso nostro; d'altra parte anche Claus ([2]) ha ultimamente preparate numerose monossime analogamente costituite, e non ha potuto osservare eliminazione dell'acido alogenato con formazione di anello chiuso.

Parte sperimentale.

Perossido del diisonitrosoisapiolo

$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; NO - ON \end{array}$$

Per preparare questo composto si prendono 30 gr. d' isapiolo e

([1]) Berl. Berichte XXV, 1498.

([2]) Journ. für prak. Chem., Neue Folge, 46, 20.

si disciolgono a b. m. nella quantità necessaria di acido acetico glaciale; quindi un egual peso di nitrito potassico che si discioglie nella minore quantità possibile di acqua. Si versa la soluzione del nitrito, a piccole porzioni, nella soluzione d' isapiolo. Dapprima il liquido si colora in verde, poi ingiallisce sviluppando ipoazotide; verso la fine la massa si riscalda in modo tale da non poter tenere in mano il vaso in cui si effettua la reazione, e tutto d' un tratto si solidifica, sviluppando vapori d'acqua e di acido acetico. È bene lasciare il tutto a sè per qualche ora, affinchè la reazione si effettui completamente ed il prodotto si raffreddi.

Il prodotto ottenuto è giallo, cristallino; si tratta con eccesso di acqua per purificarlo dai sali di potassa, si raccoglie su filtro e dopo averlo accuratamente lavato si secca nel vuoto. Il prodotto secco si fa bollire lungamente in apparecchio a ricadere con molto alcool, nel quale, mentre si discioglie a caldo, è pochissimo solubile a freddo; dall'alcool cristallizza in minuti aghi gialli, raggruppati in fasci, fusibili a 169-170°.

L'analisi elementare diede numeri che conducono alla formola

$$C_{12}H_{12}N_2O_6$$

I. gr. 0,1923 di sostanza diedero gr. 0,3636 di CO_2 e gr. 0,0751 di H_2O.

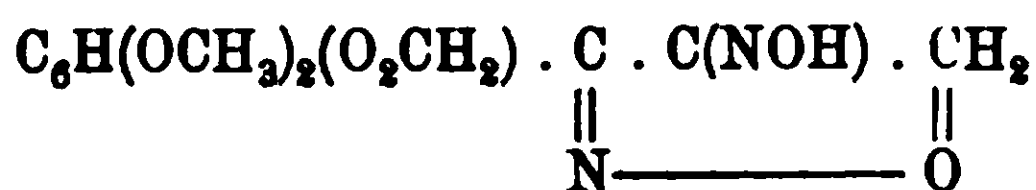
II. gr. 0,2249 di sostanza diedero cc. 19 di azoto a 15° e 762 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	51,56	—	51,43
H	4,33	—	4,28
N	—	10,08	10,00

Il perossido del diisonitrosoisapiolo si trasforma, come quello derivante dall'isosafrolo, in una sostanza della stessa composizione, che in seguito a quanto è stato esposto riguardo ai corrispondenti derivati di quest'ultimo avrà probabilmente la seguente costituzione:

$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,\underset{\underset{\displaystyle N}{\|}}{C}\,.\,C(NOH)\,.\,\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{CH_2} \end{array}$$

(N———O: legame fra N e O)

Si discioglie a caldo il perossido nella quantità necessaria di alcool, poi vi si aggiunge un egual quantità di potassa caustica in soluzione alcoolica. Il liquido giallo diventa rosso e quindi si versa in molta acqua. Acidificando la soluzione limpida in tal modo ottenuta con acido acetico, si ottiene un voluminoso precipitato biancastro.

Il precipitato viene raccolto su filtro, si lava accuratamente, e disseccato nel vuoto si ricristallizza da etere acetico. Da questo solvente si separa in aghettini quasi incolori che fondono a 168-170^0, con decomposizione.

L'analisi fornì risultati che conducono alla formola:

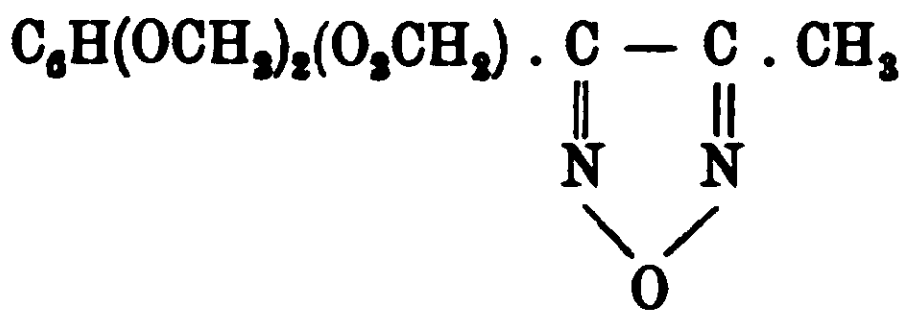
$$C_{12}H_{12}N_2O_6$$

I. gr. 0,2040 di sostanza diedero gr. 0,3823 di CO_2 e gr. 0,0798 di H_2O.

II. gr. 0,1740 di sostanza diedero cc. 14,6 di azoto a 7^0 e 752 mm.. In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	51.11	—	51,43
H	4,34	—	4,28
N	—	10,16	10,00

Anidride del diisonitrosoisapiolo

$$C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) . \underset{\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{N\quad N}}{C - C} . CH_3$$

Abbiamo ottenuta questa sostanza bollendo il perossido primitivo con stagno ed acido cloridrico. Siccome il perossido è insolubile nell'acido cloridrico, la riduzione si effettuerebbe con difficoltà e solamente dopo lungo tempo sarebbe completa. Abbiamo perciò aggiunto un poco di alcool. Facendo bollire un miscuglio di 4 gr. del perossido, 80 cc. di alcool e 60 cc. di acido cloridrico concentrato assieme ad eccesso di stagno granulato, il perossido viene facilmente ridotto e la reazione avviene molto regolare e completa.

Dopo circa un' ora di ebollizione tutto il perossido passa in soluzione ed il liquido diventa incoloro. A questo punto si separa per decantazione il liquido sovrastante allo stagno metallico, si lava questo con alcool ed al liquido decantato si aggiunge un eccesso di acqua. Si ottiene un abbondantissimo precipitato bianco, fioccoso il quale deve essere lasciato a sè per circa un' ora, perchè completamente si separi; si raccoglie quindi su filtro e si lava con acqua. Siccome il prodotto può ancora tenere traccie di perossido inalterato, così per l'analisi venne disciolto in alcool, e la soluzione trattata con potassa alcoolica la quale decompone il perossido; diluendo con acqua e ricristallizzando il precipitato dall' alcool, si ottiene facilmente il prodotto allo stato di grande purezza. Si ottengono in tal modo aghi bianchissimi che fondono a 138°.

I numeri trovati all'analisi concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_{12}H_{12}N_2O_5$$

Gr. 0,1741 di sostanza diedero cc. 16,4 di azoto a 24° e 757 mm..

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	10,83	10,60

Ossidazione del perossido del diisonitrosoisapiolo.

Le ossidazioni furono eseguite in soluzione debolmente alcalina e sopra 3 grammi di sostanza per volta, perchè è necessario impiegare una quantità notevole di acqua. Si disciolgono 12 gr. di permanganato potassico in 1200 cc. di acqua bollente, e la soluzione si fa cadere per mezzo di un sifone in 600 cc. di acqua, resa alcalina con qualche goccia di potassa, anch' essa alla temperatura dell'ebollizione e tenente in sospensione 3 gr. di perossido finamente polverizzato. L'ossidazione incomincia subito, ma il composto presenta una certa difficoltà ad ossidarsi e perciò è necessario riscaldare per una mezz'ora circa il liquido all'ebollizione. Quando il liquido è scolorato si filtra e si lava con acqua bollente i residui manganici. Il filtrato è incoloro e viene evaporato fino a piccolo volume.

Dopo completo raffreddamento si acidifica con acido solforico e si estrae con etere; l'etere distillato lascia un residuo oleoso, rossastro, che si rapprende col raffreddamento in una massa cristallina leggermente gialla.

Affinchè la sostanza si secchi e si consolidi completamente è bene tenerla per alcune ore nel vuoto, poi si discioglie in benzolo bollente. Per raffreddamento del solvente si deposita una sostanza oleosa, rosso-bruna che è bene separare per decantazione, perchè contiene una notevole quantità di sostanze coloranti. La soluzione benzolica viene quindi precipitata con etere petrolico, il liquido s' intorbida e deposita l'acido sotto forma di cristalli leggermente gialli. Raccolti, si disciolgono in poco etere acetico nel quale l'acido e le impurezze sono molto solubili; da questo solvente, dopo alcune cristallizzazioni si hanno dei cristalli incolori tabulari, che fondono a 61°. La purificazione può essere eseguita anche per mezzo del benzolo, e in tal caso il nuovo acido si ottiene sotto forma di pagliette micacee, splendenti. Da qualunque solvente però la purificazione del composto presenta grandi difficoltà.

I numeri trovati all' analisi dimostrano che la nuova sostanza contiene una grande quantità di azoto; dai risultati non abbiamo però ritenuto opportuno di dedurne una formola.

I. gr. 0,2093 di sostanza diedero gr. 0,2451 di CO_2 e gr. 0,0627 di H_2O.

II. gr. 0,1742 di sostanza diedero cc. 26,9 di azoto a 24° e 756 mm..

Da cui in 100 parti si trova:

C	31,93
H	3,32
N	17,73

La soluzione acquosa dell' acido arrossa fortemente il tornasole e dà con nitrato d'argento un precipitato bianco, solubile in ammoniaca; alla soluzione ammoniacale aggiungendo cautamente acido nitrico molto diluito, il sale precipita di nuovo, per ridisciogliersi in eccesso di acido nitrico. Il sale argentico esplode per riscaldamento.

La soluzione del sale ammonico ha il seguente comportamento con le soluzioni metalliche:

Acetato di piombo, precipitato bianco, solubile a caldo.

Cloruro di bario, precipitato bianco, insolubile a caldo.

Cloruro di calcio, precipitato bianco, insolubile a caldo.

Cloruro mercurico , cloruro ferrico , nitrato di rame , non si ha precipitato.

Per la difficoltà di purificare questo acido azotato, come anche per il rendimento molto scarso, che si ha nella riduzione del perossido, ne abbiamo per ora abbandonato lo studio, riserbandoci però di continuarlo nel prossimo semestre.

Un rendimento migliore si ottiene ossidando il perossido del diisonitrosonitroisapiolo, che descriveremo più avanti.

Si disciolgono 16 grammi di permanganato in 1600 cc. di acqua bollente, e la soluzione si fa cadere per mezzo di un sifone in 800 cc. di acqna pure bollente, resa alcalina con qualche goccia di potassa e che tiene in sospensione 4 gr. di perossido del diisonitrosonitroisapiolo.

La sostanza presenta una notevole resistenza all'ossidazione, per cui è necessario far bollire il liquido, a fuoco diretto, per un'ora almeno. Quando tutto il permanganato è scomparso, si filtra, e si lavano i residui manganici con acqua bollente. Il filtrato color giallo si evapora a piccolo volume e per raffreddamento si separa per lo più una piccola quantità di sostanza inalterata. Si filtra, il filtrato si estrae con etere, ed acidificato con acido solforico si estrae nuovamente con etere. Per evaporazione l'etere abbandona un residuo oleoso che poi solidifica in una massa gialla, cristallina. È bene disciogliere l'acido in etere acetico e bollirlo a ricadere con carbone animale; il filtrato, dopo allontanato l'etere acetico, lascia un residuo cristallino giallo-pallido, che si discioglie in benzolo e si precipita con etere petrolico; da ultimo l'acido si discioglie in poco etere acetico, dal quale si separa sotto forma di cristalli tabulari, incolori, fusibili a 61°. Questo acido è del tutto identico a quello ottenuto dal perossido primitivo; oltre a tutte le proprietà fisiche e chimiche, anche l'analisi ha dato risultati che conducono ad ammettere l'identità di questo acido con quello precedentemente descritto.

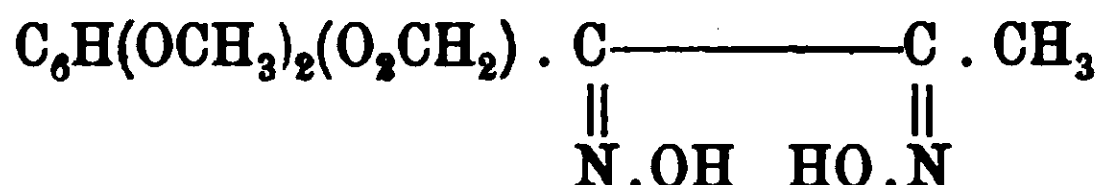
Gr. 0,1492 di sostanza diedero gr. 0,1719 di CO_2 e gr. 0,0482 di H_2O.

In 100 parti si trova :

C	31,42
H	3,58

Si vede dunque che tanto per ossidazione del perossido del diisonitrosoieapiolo, come pure del corrispondente nitroderivato si ottiene la stessa sostanza. Anche il perossido del diisonitrosoisosafrolo, per ossidazione in analoghe condizioni dà lo stesso acido, che fonde a 61°, e perciò è molto probabile eh' esso si formi per distruzione dell'anello benzolico.

α-diisonitrosoisapiolo

$$C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,\underset{\displaystyle N.OH}{\overset{}{\underset{\|}{C}}}\text{———}\underset{\displaystyle HO.N}{\underset{\|}{C}}\,.\,CH_3$$

Una delle diossime corrispondenti al perossido descritto, si ottiene per riduzione con zinco ed acido acetico, in soluzione alcoolica. Grammi 6 di perossido vennero riscaldati in apparecchio a ricadere con 120 cc. di alcool; quando la soluzione è completa si aggiunsero gr. 8 di polvere di zinco e dall'alto del refrigerante si fa cadere, goccia a goccia, sopra la soluzione del perossido, mantenuta alla temperatura dell' ebollizione, la quantità calcolata di acido acetico, diluito con egual volume di alcool; per 6 grammi di perossido si devono prendere esattamente gr. 2,60 di acido acetico glaciale. In un quarto d'ora circa l'operazione è compiuta; il liquido ancora caldo viene filtrato ed il liquido rosso che si ottiene, per raffreddamento, non deve dare precipitato. Si evapora a b. m. il solvente e si ottiene in tal modo come residuo un liquido denso, colorato in rosso, che si tratta subito con acqua acidulata con acido cloridrico, onde eliminare traccio di zinco e di ossido che potessero essere passati durante la filtrazione. Stropicciando con bacchetta di vetro, la sostanza si rapprende in una massa solida, cristallina, per lo più colorata in giallognolo. Si raccoglie su filtro, e dopo seccata nel vuoto la sostanza si fa bollire a ricadere per lungo tempo con benzolo, nel quale è poco solubile, mentre solubilissime invece vi sono le sostanze coloranti, che la rendono im-

pura. Ricristallizzato il residuo dall'etere acetico si ottiene il nuovo prodotto sotto forma di bei cristalli incolori, fusibili a 154°. Il rendimento è quantitativo.

L'analisi diede numeri corrispondenti a quelli richiesti per la formola

$$C_{12}H_{14}N_2O_6$$

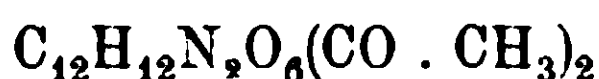
I. gr. 0,2250 di sostanza diedero gr. 0,4230 di CO_2 e gr. 0,1052 di H_2O.

II. gr. 0,1995 di sostanza diedero cc. 16,8 di azoto a 23° e 758 mm..

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	51,27	—	51,06
H	5,19	—	4,96
N	—	9,73	9,92

Diacetato del diisonitrosoisapiolo

$$C_{12}H_{12}N_2O_6(CO\ .\ CH_3)_2$$

Si ottiene per azione dell'anidride acetica sulla diossima ora descritta. Si discioglie a caldo la sostanza nell'anidride acetica ed al liquido raffreddato si aggiunge un eccesso di carbonato sodico, a piccole porzioni. In tal modo va separandosi una sostanza bianca, cristallina che viene raccolta e lavata. Il prodotto si cristallizza dall'alcool, da cui si separa in bellissimi cristalli che fondono a 137-138°.

L'analisi diede risultati corrispondenti alla formola

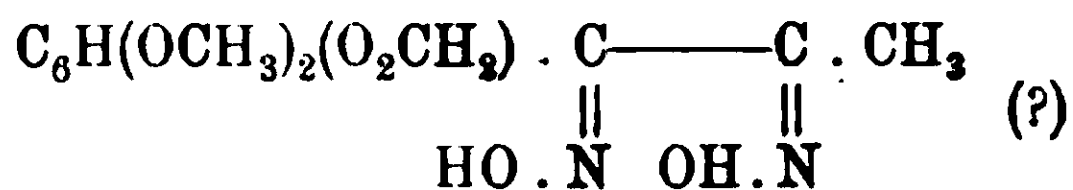
$$C_{16}H_{18}N_2O_8$$

Gr. 0,2650 di sostanza diedero cc. 18,3 d'azoto a 24° e 760 mm..

In 100 parti:

	trovato	calcalato
N	7,96	7,65

β-diisonitrosoisapiolo

$$\begin{array}{l} C_6H(OCH_3)_2(O_2CH_2) . C \text{———} C . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \qquad\qquad (?) \\ \qquad\qquad\qquad\quad HO . N \quad OH . N \end{array}$$

L' α-diisonitrosoisapiolo si trasforma per azione del calore in un nuovo isomero, la di cui configurazione non è ancora determinata. È probabile che questa sia da considerarsi come una delle forme più stabili della diossima che si ottiene direttamente per riduzione del perossido, e forse si può rappresentare con la formola che venne scritta sopra.

Per prepararlo si riscalda l' α-diossima in bagno ad olio alla temperatura di 165°, ossia pochi gradi al disopra del suo punto di fusione. La massa fonde in un liquido rosso scuro, e dopo un'ora si interrompe il riscaldamento. Il prodotto ottenuto si discioglie nell'alcool, in cui è molto meno solubile dell' α-diossima, e la soluzione che è colorata in rosso, si bolle a ricadere con nero animale. Il filtrato si concentra e si lascia cristallizzare. Dopo alcune cristallizzazioni dall' alcool si ottengono bei cristalli splendenti, perfettamente incolori, fusibili a 197-198°.

La seguente determinazione d'azoto prova che questo composto ha pure la formola

$$C_{12}H_{14}N_2O_6$$

Gr. 0,2335 di sostanza diedero cc. 20,6 d'azoto a 26° e 763 mm..

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	10,15	9,92

Ossidazione dell'α-diisonitrosoisapiolo.

Sintesi del perossido.

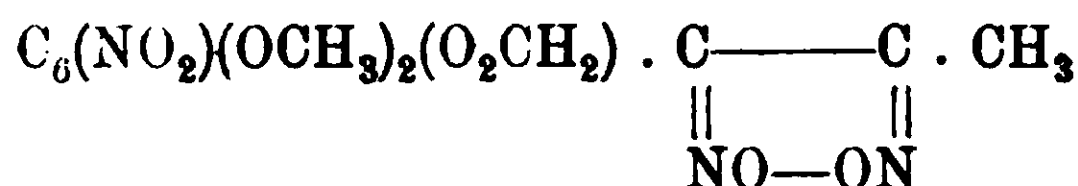
L'α-diisonitrosoisapiolo si può facilmente trasformare nel perossido corrispondente, con le ordinarie reazioni che appunto permettono di passare dalle diossime ai perossidi.

A questo scopo si discioglie la diossima nella potassa caustica e si diluisce con acqua; si prepara quindi una soluzione di prus-

siato rosso di media concentrazione, si rende leggermente alcalina con un paio di goccie di potassa, e per mezzo di una pipetta si fa cadere goccia a goccia, agitando continuamente, nella soluzione della diossima. Mano a mano che si aggiunge il prussiato, il liquido si colora intensamente in giallo e nel medesimo tempo si separa una sostanza bianca cristallina. Quando si è aggiunto un eccesso di prussiato rosso, e ciò si riconosce dal colore del liquido, si lascia a sè il precipitato per qualche ora, affinchè si separi completamente poi si raccoglie su filtro, si lava con molta acqua ed infine si scioglie in alcool bollente. Per raffreddamento del solvente la sostanza si separa sotto forma di lunghi aghi bianchi, setacei, che hanno lo stesso punto di fusione 169-170° del perossido direttamente ottenuto dall' isapiolo È però da rilevarsi che mentre questo è colorato in giallo, quello ottenuto per sintesi è invece bianco; abbiamo inutilmente tentato di scolorare il primo con nero animale; diventa però bianco quando si tratta con un acido.

D'altronde la colorazione non influisce menomamente sui risultati dell'analisi.

Perossido del diisonitrosonitroisapiolo

$$\begin{array}{l} C_6(NO_2)(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C\text{——}C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\ \ \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO\text{—}ON \end{array}$$

Per preparare questo composto abbiamo trattato 5 gr. di perossido con 50 cc. di acido nitrico concentrato (d = 1,45), raffreddato con acqua. Durante la reazione è necessario agitare continuamente l' acido, il quale sviluppa una notevole quantità d' ipoazotide, e sempre più imbrunisce. Compiuta la reazione, si versa il liquido a piccole porzioni per volta in molta acqua, agitando continuamente. Si ha in tal modo un precipitato voluminoso che si rapprende in una massa giallo-bruna cristallina. Si raccoglie su filtro, si lava con acqua e si cristallizza dall' alcool. Questo composto gode di una grande stabilità e dall'alcool cristallizza in prismi splendenti di color giallo-pallido, fusibili a 122-123°; il rendimento è quasi teorico.

L'analisi fornì risultati che conducono alla formola:

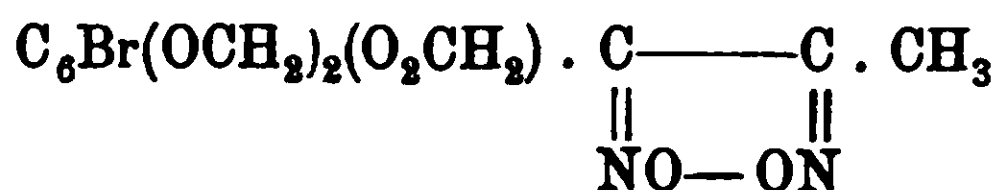
$$C_{12}H_{11}N_3O_8$$

Gr. 0,2132 di sostanza diedero gr. 0,3460 di CO_2 e gr. 0,0700 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	44,21	44,31
H	3,64	3,38

Perossido del diisonitrosobromoisapiolo

$$\begin{array}{l} C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2)\,.\,C\text{———}C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO\text{—}ON \end{array}$$

Questa sostanza si prepara disciogliendo a b. m. il perossido nell'acido acetico glaciale, ed alla soluzione riscaldata verso 50-60^0 si aggiunge del bromo. Il bromo viene prontamente assorbito ed il liquido si colora in rosso-bruno ; si deve evitare che il liquido sia troppo caldo perchè in tal caso si otterrebbe un prodotto resinoso; come pure si deve avvertire che la temperatura sia al di sotto dei 50^0, perchè in tal caso la reazione sarebbe troppo stentata ed incompleta. Quando dal colore del liquido si vede che il bromo è in eccesso, si arresta l'operazione, si mantiene per qualche minuto ancora il liquido a b. m. e quindi vi si aggiunge un eccesso di anidride solforosa. Il voluminoso precipitato biauco che si ottiene si lascia a se stesso per qualche ora, quindi si raccoglie su filtro, e dopo averlo ben lavato e poi asciugato a b. m. si cristallizza dall'alcool. In questo solvente a freddo è pressochè insolubile, e perciò si separa quasi completamente in minuti aghi di color giallo-pallido, fusibili a 131^0.

L'analisi dimostrò che a questo bromoderivato spetta la formola

$$C_{12}H_{11}BrN_2O_6 \ .$$

Gr. 0,3543 di sostanza diedero gr. 0,1845 di AgBr.

In 100 parti :

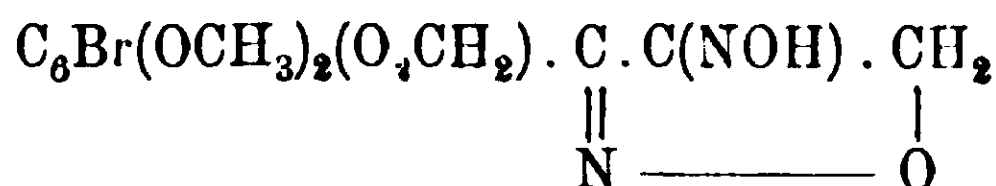
	trovato	calcolato
Br	22,16	22,28

Anche il perossido del diisonitrosobromoisapiolo è in grado di

trasformarsi come il composto primitivo, per azione della potassa alcoolica in una sostanza della stessa formola ma di differente costituzione.

Ciò prova che la metamorfosi si compie senza intervento d'idrogeni benzolici perchè in questo caso essi mancano del tutto.

La costituzione del nuovo prodotto sarà, in corrispondenza con gli altri analoghi, molto probabilmente la seguente:

$$
\begin{array}{l}
C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2).\,C.C(NOH).\,CH_2 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad | \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \text{———————} O
\end{array}
$$

Si disciolgono a caldo 5 gr. di bromoperossido in 50 cc. di alcool ed al liquido si aggiungono 5 gr. di potassa caustica disciolta in 25 cc. di alcool. Il liquido, che da giallo diventa subito rosso, si tiene a b. m. e di quando in quando se ne fa cadere qualche goccia in poca acqua. Quando questa più non s'intorbida, si interrompe l' operazione e si fa cadere tutto il liquido nell' acqua. Si acidifica il liquido con acido acetico, evitandone l'eccesso, e si ha un precipitato biancastro, voluminoso, che si deposita sotto forma di una massa pastosa. È necessario lasciare il liquido per qualche ora a se stesso, affinchè il precipitato si solidifichi completamente. Si raccoglie quindi su filtro e si lava.

La preparazione del nuovo isomero è alquanto difficile, perchè se non si hanno tutte le cautele necessarie si ottiene un cattivo risultato. È necessario sopratutto, durante la preparazione, di riscaldare il meno che sia possibile, altrimenti il liquido imbrunisce e dà poi un precipitato rosso-bruno. Se invece l' operazione si compie a mite calore e in tempo relativamente breve, il precipitato è bianco. Dopo averlo raccolto su filtro, viene ricristallizzato dall'alcool da cui si ottiene in minuti cristallini leggermente colorati in giallo che fondono a 127-128^0.

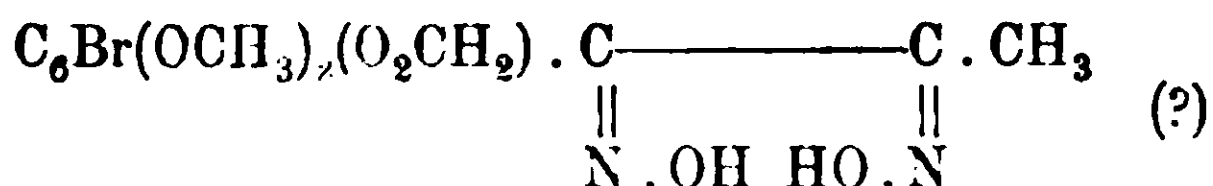
La seguente determinazione di bromo dimostra l'esattezza della formola suindicata.

Gr. 0,3308 di sostanza diedero gr. 0,1738 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
Br	22,35	22,28

Diisonitrosobromoisapiolo

$$C_6Br(OCH_3)_2(O_2CH_2) . \underset{\underset{\displaystyle N.OH}{\|}}{C} \text{———} \underset{\underset{\displaystyle HO.N}{\|}}{C} . CH_3 \qquad (?)$$

In un apparecchio munito di refrigerante verticale si fanno bollire 6 gr. di perossido con 60 cc. di alcool e 3 gr. di polvere di zinco, quando tutta la sostanza è passata in soluzione, dall' alto del refrigerante si fa cadare goccia a goccia la quantità calcolata di acido acetico, diluito con un egual volume di alcool; per 6 gr. di bromoderivato si devono prendere esattamente 2 gr. di acido acetico. È bene eseguire lentamente l' operazione, e di quando a quando agitare il liquido. In generale in un quarto d'ora la riduzione è completa. Si filtra il liquido ancor caldo alla pompa, ed il filtrato, di color rosso, viene evaporato a b. m.. Rimane uno sciroppo rossastro che si tratta con acqua acidulata con poche goccie di acido acetico. Dopo qualche tempo la massa diviene solida, cristallina. Si raccoglie su filtro, si lava e si secca a b. m.; quindi per toglierle le sostanze coloranti si fa bollire con benzolo, nel quale il composto è pressochè insolubile.

Raccolta e lavata con benzolo viene da ultimo cristallizzata con etere acetico. Si ottengono in tal modo magnifici cristallini brillanti, che sotto l' azione del calore incominciano ad imbrunire a 182^0 e fondono poi intorno a 220^0.

L'analisi dimostrò questa sostanza non essere altro che una diossima corrispondente al perossido descritto più sopra. La sua formola è :

$$C_{12}H_{13}BrN_2O_6$$

I. gr. 0,2428 di sostanza diedero cc. 16,3 d'azoto a 24^0 e 758 mm.
II. gr. 0,3429 di sostanza diedero gr. 0,1776 di AgBr.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
N	7,73	—	7,75
Br	—	22,04	22,16

Disciogliendo questa sostanza nell' anidride acetica a caldo e

quindi trattando con un eccesso di carbonato sodico oppure di potassa caustica, si ottiene un liquido oleoso, che dopo un certo tempo si rapprende in una massa semisolida. Si lava parecchie volte, per decantazione, con acqua, quindi si discioglie in alcool e la soluzione si riprecipita con acqua. La cristallizzazione di questa sostanza è alquanto difficile, perchè è solubilissima negli ordinari solventi, e sempre si separa allo stato liquido. Il solvente più appropriato è l'alcool diluito. Si scioglie la sostanza nell' alcool, si diluisce con un po' d' acqua e si lascia all' aria perchè si evapori spontaneamente. In tal modo si ottengono cristallini bianchi che fondono a 94-95°.

L'analisi dimostrò che questa sostanza ha la stessa composizione della diossima da cui si è partiti:

$$C_{12}H_{13}BrN_2O_6$$

I. gr. 0,2168 di sostanza diedero, nella determinazione degli ossimetili col metodo di Zeisel, gr. 0,2813 di AgJ.

II. gr. 0,3182 di sostanza diedero gr. 0,1669 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
OCH_3	17,11	—	17,17
Br	—	22,31	22,16

Lo studio ulteriore di questa sostanza potrà dimostrare se si tratti di un isomero geometrico o semplicemente di un isomero di costituzione.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

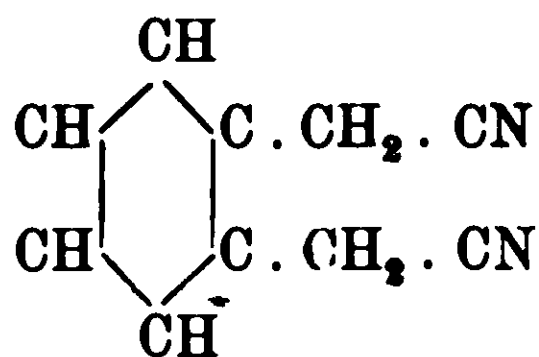
Sui prodotti di riduzione del nitrile dell'acido orto-fenilendiacetico;

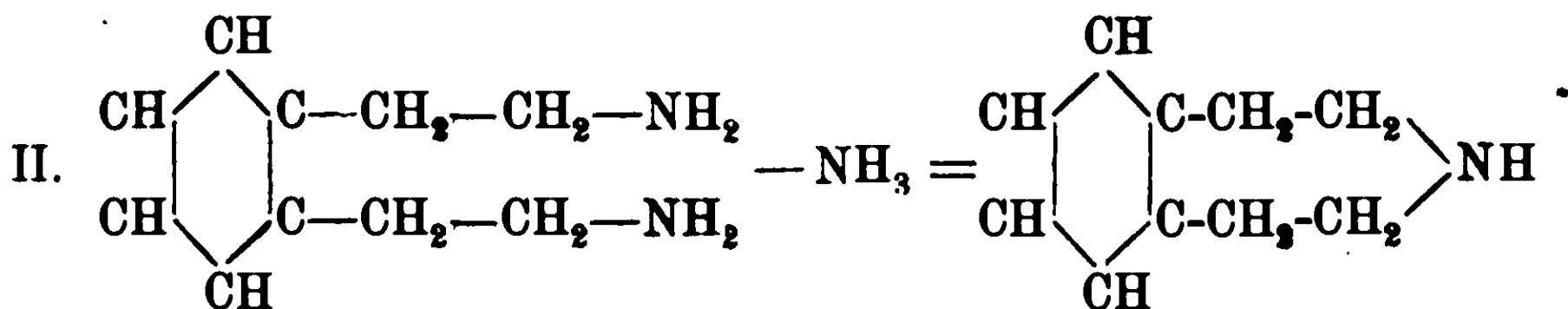
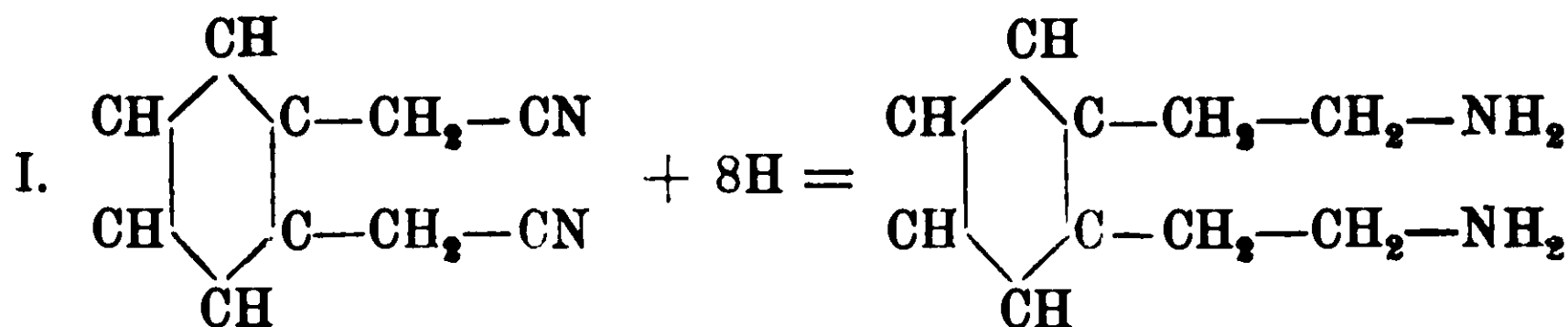
nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 14 settembre 1892*).

È noto che, per azione dell'idrogeno nascente sui cianuri di etilene e di trimetilene, sono state ottenute la tetrametilendiammina e la pentametilendiammina, e che questi composti per eliminazione di una molecola di ammoniaca vennero trasformati rispettivamente in pirrolidina ed il piperidina.

Questo modo facile ed elegante di passare dai composti della serie grassa a quelli a catena chiusa mi indusse a studiare il comportamento del nitrile dell'acido o-fenilendiacetico

```
       CH
  CH /    \ C . CH2 . CN
    |      |
  CH \    / C . CH2 . CN
       CH
```

con l'idrogeno nascente, per vedere se fosse possibile, ottenuta la diammina corrispondente, passare ad un derivato imminico, il quale per la sua costituzione sarebbe stato il prototipo di una nuova serie di composti a catena chiusa

```
        CH                                      CH
   CH /    \ C—CH2—CN                      CH /    \ C—CH2—CH2—NH2
I.   |      |              + 8H =            |      |
   CH \    / C—CH2—CN                      CH \    / C—CH2—CH2—NH2
        CH                                      CH

        CH                                         CH
   CH /    \ C—CH2—CH2—NH2                    CH /    \ C-CH2-CH2 \
II.  |      |                     — NH3 =       |      |            NH
   CH \    / C—CH2—CH2—NH2                    CH \    / C-CH2-CH2 /
        CH                                         CH
```

Dirò subito, che le mie esperienze preliminari non mi condus-

sero per ora a stabilire interamente l' andamento della reazione, ed a caratterizzare tutti i prodotti che in essa si formano ; ciò che mi propongo di fare operando sopra una maggiore quantità di materia prima.

Intanto , dovendo interrompere i miei lavori durante le ferie autunnali, pubblico brevemente, solo allo scope di prendere data, i risultati ottenuti.

Ad una soluzione bollente , fatta con 5 grammi di nitrile dell' acido o-fenilendiacetico in 200 cc. di alcool assoluto , aggiunsi poco per volta grammi 16 di sodio metallico. Il liquido, da prima privo di colore, man mano che la riduzione procede, assume una tinta che dal giallo passa al bruno per ritornare al giallo quando si aggiungono gli ultimi pezzetti di sodio.

Terminata la reazione, distillai in corrente di vapore. L' alcool che distilla per primo trasporta con sè in massima parte l'ammoniaca, mentre con il distillato acquoso passano gli altri prodotti basici formatisi nella reazione.

Il liquido acquoso fortemente alcalino, acidificato con acido cloridrico venne evaporato a b. m., e quindi ridotto a secchezza nel vuoto. Il residuo secco è costituito da una massa cristallina poco colorata, deliquescente, solubilissima nell'alcool assoluto dal quale non può essere cristallizzata.

La base, messa in libertà dal suo cloridrato nel modo ordinario, sottoposta alla distillazione frazionata , passa alla pressione di 16 mm. fra 150-190^0 senza accennare ad un punto costante di ebollizione. Il distillato è un liquido denso , incoloro, che all' aria lentamente si colora in rossiccio, ha odore fortemente basico; nell'acqua si scioglie più a freddo che a caldo. Non potendo separare per distillazione i singoli composti in esso contenuti , ho tentato di raggiungere lo scopo mediante gli ossalati neutri.

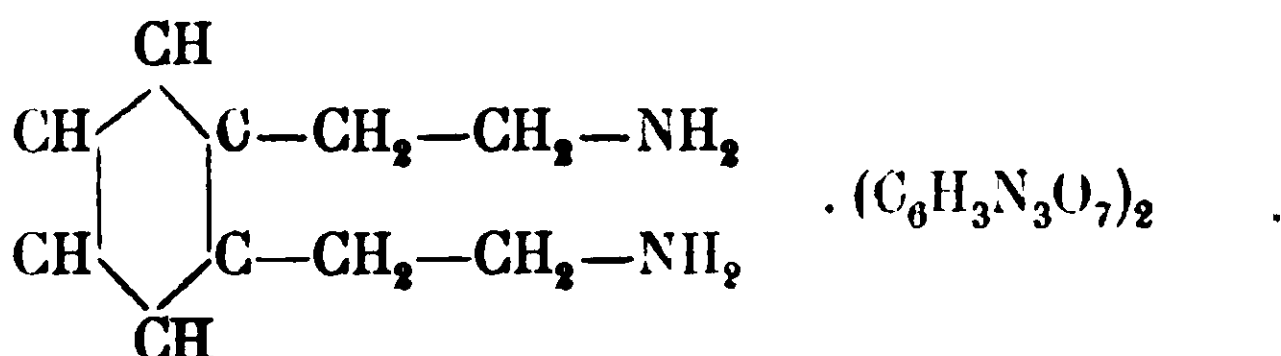
Tutto il prodotto venne sciolto in alcool molto diluito e neutralizzato esattamente con una soluzione acquosa concentrata di acido ossalico. La neutralizzazione avviene con innalzamento di temperatura e, raffreddando rapidamente, dalla soluzione colorata debolmente in rosso si separa un ossalato quasi bianco, cristallino, *poco* solubile nell'acqua a freddo, mentre nelle acque madri rimane

un altro sale neutro che può essere separato sotto forma di precipitato bianco per aggiunta di molto alcool assoluto.

Da questo ultimo ossalato *solubile* nell' acqua venne messa in libertà la base, la quale a temperatura ordinaria è liquida ed incolora, ha odore non disagradevole che ricorda un poco quello della tetrametilendiammina; trattata con cloroformio e potassa caustica a caldo dà abbondantemente la reazione delle ammine primarie.

Il suo cloridrato solubilissimo nell'alcool assoluto è deliquescente e mal si presta ad essere purificato.

Il *picrato* si ottiene sotto forma di precipitato giallo, trattando la soluzione del cloridrato nell' acqua con soluzione acquosa concentrata di acido picrico. Esso è solubile nell'acqua bollente e per raffreddamento si separa cristallizzato in aghetti gialli splendenti che incominciano a decomporsi verso 170^0 e fondono in un liquido pecioso verso a 210^0 circa; seccato nel vuoto sull' acido solforoso dette all'analisi numeri che corrispondono con quelli richiesti dal picrato della *fenilen-o-dietildiammina*

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH \\ CH \diagup \;\; \diagdown C-CH_2-CH_2-NH_2 \\ \;|\qquad\;\; | \\ CH \diagdown \;\; \diagup C-CH_2-CH_2-NH_2 \\ \quad\;\; CH \end{array} \quad . (C_6H_3N_3O_7)_2 \quad .$$

Gr. 0,1762 di sostanza dettero gr. 0,2756 di CO_2 e gr. 0,0630 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{16}N_2 . (C_6H_3N_3O_7)_2$
C	42,65	42,71
H	3,97	3,82

L'ossalato *poco* solubile a freddo nell'acqua, anche dopo ripetute cristallizzazioni da questo solvente, non si ottiene perfettamente puro. Esso si presenta sotto forma di cristallini bianchi che fondono con decomposizione a 216-220^0; seccati nel vuoto sull' acido

solforico diedero all'analisi numeri che si avvicinano a quelli calcolati per l'ossalato di una base della formola :

$$C_{10}H_{13}N$$

Gr. 0,1360 di sostanza diedero gr. 0,3348 di CO_2 e gr. 0,0922 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_{13}N)_2C_2O_4H_2$
C	67,81	68,75
H	7,53	7,29

Da questo ossalato ho messa in libertà la base con soluzione acquosa al 10 % di soda caustica ed aggiunsi poi cloruro di benzoile in eccesso mantenendo sempre il liquido alcalino; agitando fortemente si separa una sostanza pastosa, che dopo breve tempo solidifica. Il prodotto solido, raccolto su filtro e lavato con acqua fino a reazione neutra, venne sciolto nell'alcool bollente; per raffreddamento del solvente si deposita in aghetti bianchi appiattiti, spesso riuniti in forma raggiata, i quali dopo alcune cristallizzazioni fondono a 150-152°.

All'analisi dettero numeri un po' migliori di quelli del sale precedente, che si accostano a quelli richiesti dalla formola :

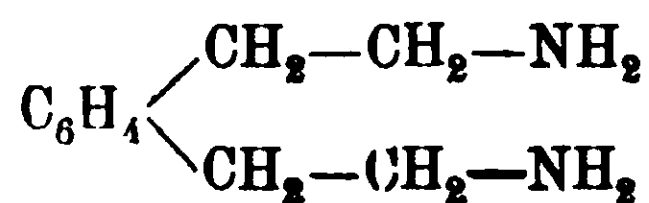
$$C_{10}H_{12}N \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Gr. 0,1371 di sostanza dettero gr. 0,4058 di CO_2 e gr. 0,0840 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{17}NO$
C	80,72	81,23
H	6,81	6,77

Dai fatti ora esposti risulta dunque che, nella riduzione del nitrile dell'acido o-fenilendiacetico con il metodo di Lademburg, si ottiene la diammina corrispondente cioè la *fenilen-o-dietildiammina*

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-CH_2-NH_2\\CH_2-CH_2-NH_2\end{cases}$$

Assieme a questa base si formano altri prodotti fra i quali predomina un' alcaloide cui sembra competere la formula $C_{10}H_{12}NH$. Con ciò naturalmente non voglio asserire che esso sia realmente il derivato imminico della diammina sopra indicata. La questione potrà venire risolta con ulteriori esperienze che mi propongo di estendere anche ai nitrili degli acidi *meta* e *para* fenilendiacetici.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, 8 agosto 1892.

Sulla pseudopelletierina;

nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 19 settembre 1892*).

La pseudopelletierina è uno degli alcaloidi della radice del melogranato, che furono molti anni or sono scoperti e descritti da Tauret ([1]).

La costituzione chimica di questi corpi era del tutto sconosciuta e perciò già da qualche tempo avevamo deliberato d'intraprenderne lo studio. La casa E. Merck di Darmstadt volle anche in questa occasione agevolarci il compito, mettendo gentilmente a nostra disposizione una cospicua quantità di pseudopelletierina greggia; noi siamo lieti di porgere pubblicamente alla detta Casa i nostri ringraziamenti più sentiti.

L'alcaloide non è difficile ad aversi puro, quando, come noi, si dispone d' un estratto greggio della radice convenientemente preparato. Invece di seguire le prescrizioni date in proposito dal citato Tauret, abbiamo separato i cristalli dall'acqua madre nerastra, in cui erano sospesi, filtrando l'estratto alla pompa e dopo averli fatti seccare completamente sull' acido solforico, li abbiamo cristallizzati dall' etere petrolico bollente. Da questo solvente si ottengono in tavole prismatiche, prive di colore, che fondono a 48°. Il prodotto descritto da Tauret, fondeva a 46°.

([1]) Compt. rend. **88**, pag. 716; **90**, 695.

La formola trovata da questo autore è esatta. La composizione centesimale della pseudopelletierina corrisponde alla formola:

$$C_9H_{15}NO \quad ,$$

come lo provano anche le nostre analisi e la determinazione del peso molecolare eseguita col metodo di Raoult.

Le prime ci hanno dato i seguenti risultati :

I. 0,1834 gr. di sostanza diedero 0,4718 gr. di CO_2 e 0,1628 gr. di H_2O.

II. 0,1974 gr. di sostanza fornirono 0,5084 gr. di CO_2 e 0,1764 gr. di H_2O.

III. 0,2197 gr. di materia svolsero 17,1 cc. di azoto, misurati a 9° e 756 mm..

In 100 parti :

	trovato			calcolato per la formola
	I.	II.	III.	$C_9H_{15}NO$
C	70,16	70,24	—	70,58
H	9,86	9,93	—	9,80
N	—	—	9,41	9,15

che corrispondono a quelli avuti da Tauret :

	trovato da Tauret
C	70,39
H	9,64
N	9,19

Il peso molecolare, dedotto dal punto di congelamento della soluzione acquosa dell'alcaloide, determinato coll'apparecchio di Beckmann, dette i numeri che seguono :

Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare trovato	Peso molecolare calcolato
1,1340	0°,145	148	153
2,3522	0 ,285	156	

Le proprietà di questa bellissima ed interessante sostanza corrispondono alla descrizione che ne ha dato l'egregio chimico, che

l'ha scoperta. È solubile nell'acqua, nell'alcool e nell'etere; l'etere petrolico la scioglie segnatamente a caldo ; per raffreddamento si separa dal liquido in grossi cristalli. Questi hanno il punto di fusione già indicato e sono un poco volatili a temperatura ordinaria, sebbene, secondo le osservazioni di Tauret, il punto d'ebollizione della base si elevi fino a 246^0. I suoi vapori hanno reazione alcalina ed un debole odore speciale. La sua soluzione potassica, in una liscivia di potassa al 25 per cento, si intorbida col riscaldamento, raffreddandosi ritorna limpida.

Tauret ha descritto soltanto il cloridrato, il solfato ed il cloroplatinato di pseudopelletierina senza accennare agli altri sali. Noi abbiamo studiato il comportamento della base coi principali reattivi, ai quali facilmente si combina, dando i seguenti composti salini.

Il *cloroaurato* è un precipitato giallo, cristallino, che sciolto nell' acqua bollente, in cui è molto solubile, si separa in cristallini colorati debolmente in giallo.

Il *picrato* si separa del pari, anche da soluzioni diluite della base (al 2 per cento), in forma cristallina e sciolto nell'acqua bollenta, cristallizza per raffreddamento in aghi gialli, lunghi e splendenti.

L'*acido fosfomolibdico* dà, con una soluzione acquosa dell' alcaloide, un precipitato giallo-pallido.

L'*acido tannico* dà un precipitato biancastro, solubile nell' acido cloridrico.

La soluzione cloridrica della base ha poi il seguente comportamento :

Col *joduro potassico jodurato* dà un composto oleoso, colorato in bruno, che dopo qualche tempo si trasforma in una materia cristallizzata in aghi giallo-bruni.

Col *sublimato* si separano dopo qualche tempo pagliette senza colore.

Col *joduro mercurico-potassico* si ottiene un precipitato amorfo giallastro, che dopo poco tempo diventa cristallino. Sciolto nell'acqua bollente, in cui non è molto solubile, si separa in pagliette debolmente colorate in giallo.

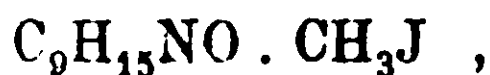
Col *joduro cadmico-potassico* si forma subito un precipitato cristallino, che si scioglie facilmente a caldo nell' acqua, da cui si separa in cristalli bianchi, disposti a guisa di penna.

Col *joduro bismuto-potassico* si ottiene un composto cristallino rosso-bruno, che sciolto nell' acqua, in cui è pochissimo solubile, si separa in forma di cristallini d'un colore rosso scarlatto.

Trattando la soluzione cloridrica dell'alcaloide con nitrito potassico non si nota nessun mutamento ed estraendo con etere si ha un insignificante residuo, che, per di più, non dà la reazione delle nitrosoammine del Liebermann. Rendendo il liquido alcalino ed estraendo nuovamente si riottiene inalterata la pseudopelletierina. Essa sembra essere dunque un'alcaloide terziario.

Ciò è pure confermato dal suo comportamento col joduro di metile. L'operazione deve venire eseguita con prudenza, perchè la reazione è molto violenta. Impiegando piccole quantità di base (1 gr.) si può trattarla direttamente col joduro di metile, altrimenti è conveniente diluire il reattivo con alcool metilico. Sciogliendo 1 gr. di base nella tripla quantità di joduro metilico, si ottiene un liquido, che non tarda ad intorbidarsi; dopo poco tempo riscaldandosi spontaneamente esso entra in violenta ebollizione e si solidifica. Il prodotto così ottenuto, cristallizza dall'alcool acquoso in piccoli cubi privi di colore, che scaldati fino a circa 280^0 accennano a scomporsi senza fondere.

La loro composizione corrisponde alla formola :

$$C_9H_{15}NO \cdot CH_3J \quad ,$$

che è quella del *jodometilato di pseudopelletierina.*

I. 0,2641 gr. di materia dettero 0,3938 gr. di CO_2 e 0,1506 gr. di H_2O.

II. 0,2818 gr. di materia dettero 0,2249 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola $C_{10}H_{18}NOJ$
	I.	II.	
C	40,66	—	40,68
H	6,33	—	6,10
J	--	43,13	43,05

Il nuovo composto è facilmente solubile nell'acqua ed a freddo anche nella liscivia di potassa non molto concentrata. Scaldandolo con quest'ultima, il liquido ingiallisce, s' intorbida e ben tosto si

separano gocciette d'un liquido oleoso, che ha l'odore dell'acetofenone. Se si eseguisce l'operazione in un apparecchio con refrigerante, congiunto ad un collettore contenente acido cloridrico diluito, quest'ultimo assorbe un gaz d'odore ammoniacale, che si svolge nella distillazione assieme ai vapori dell'olio d'odore aromatico. Interrompendo il riscaldamento appena quest'ultimo incomincia a separarsi dal liquido alcalino ed estraendo con etere, si ottiene un residuo oleoso, che è in parte volatile col vapore acqueo; la porzione maggiore rimane invece nel pallone allo stato di materia resinosa. Dal distillato, acidificato con acido cloridrico l'etere estrae l'olio volatile, che ha l'odore di acetofenone. Esso dà in soluzione acetica, colla fenilidrazina un precipitato oleoso, che poi si solidifica e fonde, dopo essere stato cristallizzato dall'alcool, a 76-77°.

La soluzione cloridrica dà per svaporamento un residuo cristallino deliquescente, che venne distillato nuovamente con liscivia di potassa raccogliendo i vapori nell'acido cloridrico. In questo modo si ottiene un cloridrato più puro, massime poi se si ripete ancora una volta l'operazione. Trattando la sua soluzione acquosa col cloruro di platino si forma un precipitato cristallino. Questo sciolto nell'acqua si separa per lento svaporamento e col riposo in aghi gialli o in cristalli prismatici bene sviluppati, che hanno la composizione del

cloroplatinato di dimetilammina, $[(CH_3)_2NH \cdot HCl]_2PtCl_4$,

come lo provano le seguenti analisi:

I. 0,8375 gr. di materia, seccata nel vuoto sull'acido solforico, dettero 0,1246 di CO_2 e 0,1016 gr. di H_2O.

II. 0,2148 gr. di sostanza, come sopra, dettero 0,0832 gr. di Pt.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_2H_7NHCl)_2PtCl_4$
C	10,07	—	9,64
H	3,34	—	3,20
Pt	—	38,73	38,91

Per stabilire con sicurezza l'identità della base ottenuta dal

jodometilato di pseudopelletierina con la dimetilammina, erano necessarie ulteriori ricerche, che grazie alla squisita cortesia ed alla nota abilità del Prof. G. B. Negri di Genova, ci vennero del tutto risparmiate.

Il cloroplatinato di dimetilammina, che è stato studiato cristallograficamente da Luedecke, Topsoë e da Hjortdahl, è dimorfo, presentandosi in forme diverse, appartenenti entrambe al sistema trimetrico. Il Prof. G. B. Negri, esaminando i cristalli del cloroplatinato da noi ottenuto, ha potuto provarne, nel modo il più evidente, l'identità con quello di dimetilammina, comparando le sue misure con quelle dei citati autori. Ci piace riportare quì per intero, quanto il Prof. Negri ci ha comunicato.

Da soluzioni alquanto concentrate del cloroplatinato esaminato si ottengono cristalli identici a quelli del cloroplatinato di dimetilammina, osservati da O. Luedecke (1) e da H. Topsoë (2).

Sistema cristallino: trimetrico.

$a : b : c = 0{,}9959 : 1 : 0{,}9776.$

Forme osservate: (100), (110), (120), (011), (122), (111).

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti:

Angoli	Misurati		n	Calcolati
	limiti	medie		
120 : $\bar{1}$20	53°,02′—53°,32′ ½	53°,19′	4	*
011 : 0$\bar{1}$1	88 ,29 —89 ,02	88 ,42	11	*
120 : 011	51 ,08 —51 ,30	51 ,19	7	51°,20′
011 : 122	19 ,06 —19 ,29	19 ,16	6	19 ,20
122 : 1$\bar{2}$2		82 ,36	1	82 ,32
120 : 110		18 ,28	1	18 ,27 ½
100 : 110		44 ,51	1	44 ,53
100 : 011		89 ,55	1	90 ,00
100 : 122		70 ,55	1	70 ,40
120 : 122		42 ,20	1	42 ,26

(1) Zeitschrift für Kryst. und Mineralogie, vol. IV, pag. 325.

(2) Zeitschrift für Kryst. und Mineralogie, vol. VIII, pag. 249.

Cristalli di dimensioni esigue, gialloranciati, trasparenti con facce lucentissime. Le forme (120), (011) sono costantemente presenti e dominanti, mentre le altre sono poco frequenti e con facce subordinate. La (111) è stata determinata dalla zona [100 : 011] e da misure approssimate con (011).

I cristalli sono generalmente prismatici ed allungati secondo z, rare volte secondo x.

Sfaldatura perfetta secondo (120).

L' identità di questo cloroplatinato con quello della dimetilammina, studiato da Luedecke e Topsoë, apparisce evidente dallo specchietto seguente, in cui sono posti in confronto i valori degli angoli misurati.

Angoli	Misurati		
	Luedecke	Topsoë	Negri
120 : $\bar{1}$20	53°,27'	53°,20'	53°,19'
011 : 0$\bar{1}$1	88 ,40	88 ,44	88 ,42
120 : 011	51 ,23	51 ,22	51 ,19
011 : 122	19 ,21 ½	19 ,21 ½	19 ,16
120 : 110	18 ,29	—	18 ,28
110 : 1$\bar{1}$0	—	89 ,34	89 ,42
122 : 1$\bar{2}$2	82 ,30	—	82 ,36

Luedecke e Topsoë constatarono pure la sfaldatura perfetta secondo (120).

Da soluzioni diluite si ottengono invece cristalli diversi dai precedenti, sicchè il cloroplatinato di dimetilammina presenta un notevole caso di dimorfismo. Ciò risulta dalle seguenti costanti :

Sistema cristallino : trimetrico.

$a : b : c = 0,6244 : 1 : 0,8899.$

Forme osservate : (110) , (010) , (011) , (101).

I resultati delle misure e del calcolo sono i seguenti :

Angoli	Misurati		n	Calcolati
	limiti	medio		
011 : $0\bar{1}1$	83°,12'—88°,31'	88°,20'	6	*
110 : 011	69 ,09 —69 ,81	69 ,23	9	*
011 : 010	48 ,03 —48 ,37	48 ,20	9	48°,20'
110 : $1\bar{1}0$	63 ,51 —64 ,09	64 ,00	4	63 ,58
110 : 010	57 ,50 —58 ,07	58 ,00	6	58 ,01
110 : 101	46 ,02 —46 ,06	46 ,03	4	46 ,02
101 : 011	64 ,12 —64 ,31	64 ,22	3	64 ,35
011 : $0\bar{1}\bar{1}$		13 ,22	1	13 ,20
110 : $\bar{1}\bar{1}0$		41 ,13	1	41 ,14

Cristalli gialloranciati, trasparenti, prismatici, allungati sempre secondo x. Le facce costantemente presenti sono quelli di (110), (010), (011), mentre quelle di (101) spesso mancano o si trovano in numero incompleto; tutte le facce splendono bene.

Sfaldatura assai perfetta secondo le facce di (011).

Ho incontrato un solo cristallo geminato secondo una faccia di (011).

Questi cristalli sono identici a quelli già descritti da Th. Hjortdahl [1] e ciò risulta evidente dal confronto degli angoli misurati seguenti :

[1] Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie vol. VI, pag. 463.

Angoli	Misurati	
	Hjortdahl	Negri
110 : 1$\bar{1}$0	63°,58′	64°,00′
110 : 010	58 ,08	58 ,00
011 : 0$\bar{1}$1	83 ,19	83 .20
011 : 010	48 ,20	48 ,20
110 : 011	69 ,26	69 ,23

Anche Hjortdahl ha notato nei suoi cristalli la sfaldatura assai perfetta secondo (011). Egli però non ha osservato nè la forma (101), nè la geminazione suaccennata.

In questo modo è provato con la massima esattezza, che la base ottenuta per scomposizione del jodometilato di pseudopelletierina con un'alcali, è la dimetilammina. Restava ancora a determinarsi la natura del composto oleoso, di odore simile all'acetofenone. La scissione con potassa caustica dà, come s' è detto, resultati poco soddisfacenti, perchè il prodotto principale della reazione non è già l' olio cercato, ma bensì una materia resinosa. Per avere il primo più abbondantemente e senza la formazione di altre sostanze, basta impiegare la barite invece della potassa. Distillando con l'ajuto d'una corrente vapore acqueo una soluzione di 3 gr. di jodometilato di pseudopelletierina in 300 cc. d' acqua, a cui vennero aggiunti 30 gr di barite, passa un liquido di reazione alcalina, nel quale sono sospese delle goccie oleose, debolmente colorate in giallo. Il liquido, che resta indietro nel pallone di distillazione, è pure colorato in giallo, ma non contiene materie resinose. Il distillato venne acidificato con acido cloridrico e dibattuto con etere; in questo modo rimane nel liquido acido tutta la dimetilammina, formatasi nella scomposizione, e la materia oleosa passa nell'estratto etereo. Questo, dopo essere stato disseccato col cloruro di calcio, venne distillato a b. m.; l'olio che rimane indietro passa per la maggior parte a 197-198°.

La sua composizione corrisponde alla formola:

$$C_8H_{10}O \ .$$

0,1262 gr. di sostanza dettero 0,3627 gr. di CO_2 e 0,0936 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_8H_{10}O$
C	78,38	78,69
H	8,24	8,20

È un liquido privo di colore, d'un odore simile a quello dell'acetofenone. Bolle, come s'è detto, a 197-198° alla pressione ordinaria (759 mm.) senza notevole scomposizione. È solubile nella maggior parte dei solventi ordinari ma non nell'acqua.

Per ora non è possibile asserire con certezza quale sia la costituzione di questo interessante composto. Esso è certamente di natura aromatica, perchè dà, per ossidazione con permanganato potassico, oltre ad un acido, che non abbiamo potuto ancora avere allo stato di sufficiente purezza, l'*acido fenilgliossilico*:

$$C_6H_5 . CO . COOH \quad .$$

L'ossidazione venne eseguita trattando a freddo 2 gr. dell'olio, sospesi in 200 cc. d'acqua, resa alcalina con potassa, con una soluzione di camaleonte al 2 per cento fino che il liquido rimaneva colorato in rosso permanentemente e che l'odore d'acetofenone era scomparso. Dopo alcune ore di riposo, il liquido scolorato con un po' d'anidride solforosa, venne filtrato, concentrato ed acidificato. Estraendo con etere si ottiene un residuo cristallino, solubile nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento si separano aghetti bianchi, che malgrado le ripetute cristallizzazioni da questo solvente, fondevano entro un largo intervallo di temperatura, cioè fra 85-110°. Questo prodotto, che ha l'odore e molte delle proprietà dell'acido benzoico, dette anche all'analisi numeri che si avvicinano a quelli richiesti da questo acido.

0,1480 gr. di sostanza detteto 0,3765 gr. di CO_2 e 0,0701 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_7H_6O_2$
C	69,38	68,85
H	5,27	4,91

Malgrado tutto ciò, ci asteniamo dal fare qualunque supposizione sulla vera natura di questa sostanza.

Le acque madri, che rimangono indietro nella cristallizzazione della materia ora accennata, contengono notevoli quantità d' un altro acido, che per mezzo del suo composto idrazinico, abbiamo riconosciuto essere l' *acido fenilgliossilico.* Trattando questi liquidi con una soluzione cloridrica di fenilidrazina si forma tosto un intorbidamento a cui fa seguito la separazione d' un voluminoso precipitato di aghetti gialli; questi cristallizzati dall' acido acetico glaciale, dettero all' analisi numeri, che coincidono perfettamente con quelli richiesti dalla formola dell' *idrazone dell' acido fenilgliossilico*

$$C_6H_5 . C(N_2H . C_6H_5) . COOH .$$

0,1222 gr. di sostanza dettero 0,3136 gr. di CO_2 e 0,0578 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per la formola $C_{14}H_{12}N_2O_2$
C	69,99	70,00
H	5,25	5,00

Le sue proprietà corrispondono a quelle indicate degli autori, che s' occuparono di questo corpo, soltanto nel punto di fuzione v'è una abbastanza notevole differenza. Noi abbiamo trovato pel nostro prodotto il punto di fusione 159°, mentre altri trovarono 153° [1]. Per togliere ogni dubbio sulla identità del composto in questione coll'acido fenilgliossilico, abbiamo preparato quest'ultimo per ossidazione dell' acetofenone con permanganato potassico in soluzione alcalina [2] ed abbiamo ottenuto, dopo avere separato l'acido benzoico, un liquido acquoso, che, colla soluzione cloridrica di fenilidrazina, dava esattamente lo stesso composto, che fondeva del pari a 159°.

Con ciò si può ritenere dimostrato, che l' olio proveniente dal jodometilato di pseudopelletierina, dà per ossidazione l'acido fenil-

(1) Vedi Elbers, Liebig's Annalen **227**, pag. 341.

(2) Vedi A. Claus, Zur Kenntoiss der fettaromatischen Ketone ecc. Journal für practische Chemie, Neue Folge, Bd. **45**, pag. 377.

gliossilico. Questo fatto non basta ancora a determinare la sua costituzione e su questo argomento ci riserbiamo di fare ulteriori esperienze.

Qualunque possa essere la natura dell'olio della formola

$$C_8H_{10}O\ ,$$

esso sarà certo di grande interesse per stabilire la struttura chimica della pseudopelletierina, su cui per ora non vogliamo fare nessuna ipotesi.

La scomposizione del jodometilato di pseudopelletierina colla potassa (o barite) potrà essere espressa, in ogni modo, con la seguente uguaglianza :

$$C_8H_{12}ONCH_3 . CH_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_2H + C_8H_{10}O.$$

Bologna, 15 luglio 1892.

Sopra alcuni nuovi derivati degli acidi cresolglicolici;

di O. FORTE.

(*Giunta il 14 agosto 1892*).

Avendo eseguita insieme al Prof. Oglialoro la sintesi degli acidi orto, meta e paracresolcinnamico [1], e volendo continuare lo studio di questi acidi, mi è occorso di preparare una certa quantità dei rispettivi acidi cresolglicolici da cui essi si formano per condensazione con l'aldeide benzoica in presenza di anidride acetica; oppérò, potendo disporre di sufficiente materiale, non ho creduto inutile completare la serie dei derivati dei detti acidi cresolglicolici, dei quali non erano conosciuti che soltanto pochi sali metallici. Infatti : dell'acido ortocresolglicolico, ottenuto da Oglialoro e Cannone [2], furono studiati il sale di bario e quello di piombo; del-

(1) Rend. della R. Acc. delle Scienze Fis. e Nat. di Napoli, Ser. 2ª, vol. V, pag. 124, e Gazz. chim. ital., vol. XX, pag. 505.

(2) Gazz. chim. ital., vol. XVIII, pag. 511.

l'acido metacresolglicolico, ottenuto da Oglialoro e da me [1], soltanto il sale di bario, o del paracresolglicolico ottenuto da Gabriel [2], furono proparati e studiati da questi il sale di argento e da Napolitano [3] quelli di sodio, di bario e di piombo.

Descriverò in questa nota gli altri diversi sali metallici ed alcuni nuovi derivati da me studiati finora.

Sali di potassio.

Furono preparati neutralizzando esattamente le soluzioni dei rispettivi acidi con carbonato potassico e concentrando i liquidi a pellicola.

Ortocresolglicolato potassico: $C_9H_9O_3K$.—È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool anche a freddo; cristallizza per raffreddamento dalla sua soluzione acquosa in aghi bianchi splendenti che non contengono acqua di cristallizzazione, infatti scaldati per due ore a 130°, dopo essere stati asciugati all'aria, non subiscono apprezzabile diminuzione di peso.

Gr. 0,5246 di sale scaldati con acido solforico fornirono gr. 0,2203 di K_2SO_4.

Da cui si ha per cento :

	trovato	calcolato per $C_9H_9O_3K$
Potassio	18,84	19,11

Metacresolglicolato potassico: $C_9H_9O_3K$. — È anch' esso solubilissimo nell' acqua anche a freddo e cristallizza difficilmente dalla soluzione per raffreddamento, mentre per evaporazione non dà che una crosta cristallina di brutto aspetto.

Si ottiene invece in belle pagliette bianche splendenti precipitando con alcool, dov' è meno solubile, la sua soluzione acquosa concentrata. Sia il sale ottenuto nel primo modo che quello ottenuto nel secondo, scaldati, non subiscono sensibile perdita di acqua.

Gr. 0,5530 di sale diedero gr. 0,2320 di K_2SO_4.

[1] loc. cit.

[2] Gazz. chim. ital, vol. IX, pag. 471.

[3] Gazz. chim. ital., vol. XIII, pag. 73.

Donde si ha per cento :

Potassio 18,80.

Paracresolglicolato potassico : $C_9H_9O_3K$.— Cristallizza dalla soluzione acquosa in lamine bianche micacee solubili molto più a caldo che a freddo. Anch'esso è anidro :
Gr. 0,8032 di sale diedero gr. 0,3409 di K_2SO_4.
E per cento :

Potassio 19,02.

Sali sodici.

Furono preparati in maniera analoga ai sali potassici.
Ortocresolglicolato sodico : $C_9H_9O_3Na . H_2O$.—È solubilissimo nell' acqua anche a freddo e ne cristallizza molto difficilmente ; è discretamente solubile nell' alcool ordinario da cui cristallizza per raffreddamento in lamine bianche lucenti simili a quelle che si ottengono dalla soluzione acquosa. Contiene una molecola d'acqua che perde a 120-125°.
Gr. 0,8090 di sale ottenuto dall'alcool, scaldati alla suddetta temperatura per 3 ore, perdettero gr. 0,0725 di H_2O ed il residuo, scaldato con acido solforico, fornì gr. 0,2800 di Na_2SO_4.
Da cui si calcola per cento :

	trovato	calcolato per $C_9H_9O_3Na . H_2O$
H_2O di cristallizzazione	8,96	8,73
Sodio nel sale idrato	11,21	11,16
" " " anidro	12,31	12,23

Metacresolglicolato sodico: $C_9H_9O_3Na . 2H_2O$.—Si ottiene per raffreddamento della sua soluzione acquosa in laminette biauche micacee solubili molto più a caldo che a freddo, le quali asciugate all'aria contengono 2 molecole di acqua che perdono completamente poco al di sopra di 100°.
I. gr. 4,660 di sale , scaldati in corrente di aria , perdettero gr. 0,764 di H_2O.
II. gr. 0,9955 di sale idrato, scaldati in stufa ad aria a 100-110°,

perdettero gr. 0,1595 di acqua lasciando gr. 0,8360 di sale secco che fornirono gr. 0,3180 di Na_2SO_4.

Donde si ha per cento :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_9H_9O_3Na \cdot 2H_2O$
H_2O di cristallizzazione	16,18	16,02	16,07
Sodio nel sale idrato	—	10,34	10,27
" " " anidro	—	12,32	12,23

Paracresolglicolato sodico: $C_9H_9O_3Na \cdot H_2O$ o $C_9H_9O_3Na \cdot 1\,{}^1/_2\,H_2O$ (V. Napolitano, loc. cit.).

Sali di ammonio.

Furono ottenuti soprasaturando le soluzioni acquose dei corrispondenti acidi con ammoniaca e scacciando l'eccesso di questa a bagno maria, avendo cura però verso la fine di aggiungere qualche goccia di ammoniaca, perchè durante lo scaldamento la soluzione diviene debolmente acida.

Ortocresolglicolato ammonico: $C_9H_9O_3(NH_4) \cdot {}^1/_2\,H_2O$.—È facilmente solubile nell' acqua anche a freddo e nell' alcool. Dalla soluzione acquosa bollente cristallizza per raffreddamento in aghetti prismatici lucenti che contengono mezza molecola di acqua di cristallizzazione la quale va via verso 100-110^0. Scaldando ancora per qualche tempo il sale ad una temperatura più elevata si elimina un'altra molecola d'acqua e si ottiene l' amide, che sarà descritta più innanzi.

I. gr. 0,5145 di sale, scaldati a 100-110^0 per 3 ore, perdettero gr. 0,0240 di peso.

II. gr. 1,0350 di sostanza, trasformati in cloroplatinato ammonico e questo calcinato, fornirono gr. 0,5090 di platino.

E quindi per cento si ha :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_9H_9O_3(NH_4) \cdot {}^1/_2\,H_2O$
H_2O di cristallizzazione	4,66	—	4,68
Ammonio	—	9,10	9,36

Metacresolglicolato ammonico : $C_9H_9O_3(NH_4)$. — È anch' esso solu-

bilissimo nell'acqua da cui cristallizza difficilmente in aghetti sottili o pagliette facilmente solubili anche nell' alcool. È anidro, infatti gr. 0,531 di sale scaldati per 2 ore a 110° non perdettero di peso che gr. 0,001. Mantenuto per qualche tempo a più elevata temperatura perde acqua e si trasforma in amide.

Gr. 0,545 di sale, trattati como sopra, fornirono gr. 0,300 di platino.

Donde si ha per cento :

	trovato	calcolato per $C_9H_9O_3(NH_4)$
Ammonio	10,18	9,83

Paracresolglicolato ammonico : $C_9H_9O_3(NH_4)$.—Si presenta in larghe tavole incolori trasparenti solubili nell 'acqua più facilmente a caldo che a freddo. È anch'esso anidro, e scaldato fornisce l'amide.

Gr. 1,3510 di sale diedero gr. 0,7100 di platino.

E per cento si ha :

Ammonio 9,72

Sali di litio.

Furono preparati neutralizzando le soluzioni acquose degli acidi con carbonato di litio.

Ortocresolglicolato di litio : $C_9H_9O_3Li \cdot 2\,^1/_2\,H_2O$. —Cristallizza in mammelloni bianchi a struttura raggiata solubilissimi nell' acqua e nell' alcool anche a freddo ; perde l' acqua di cristallizzazione a 130-135°.

I. gr. 0,9110 di sale, scaldati in corrente di aria, perdettero gr. 0,1880 di H_2O.

II. gr. 0,7390 di salo idrato fornirono gr. 0,600 di sale secco e gr. 0,1880 di $LiSO_4$.

Da cui si ha per cento :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_9H_9O_3Li \cdot 2\,^1/_2\,H_2O$
H_2O di cristallizzazione	20,63	—	20,73
Litio nel sale idrato	—	3,23	3.22
" " " anidro	—	3,98	4,07

Metacresolylicolato di litio: $C_9H_9O_3Li \cdot H_2O$.—Cristallizza in mammelloni raggiati simili al sale precedente, anch'essi facilmente solubili nell'acqua e nell'alcool anche a freddo; contengono una sola molecola d'acqua che perdono a 130°.

I. gr. 0,5610 di sostanza, scaldati in corrente d'aria alla suddetta temperatura, perdettero gr. 0,0520 di H_2O.

II. gr. 0,3390 di sale idrato diedero gr. 0,3030 di sale secco e gr. 0,0915 di $LiSO_4$.

E per cento si ha:

	trovato		calcolato
	I.	II.	$C_9H_9O_3Li \cdot H_2O$
H_2O di cristallizzazione	9,26	—	9,47
Litio nel sale idrato	—	3,43	3,68
„ „ „ anidro	—	3,84	4,07

Paracresolglicolato di litio: $C_9H_9O_3Li \cdot H_2O$.—Pagliette bianche a splendore madreperlaceo solubili nell'acqua più facilmente a caldo che a freddo.

Gr. 0,8050 di sale, scaldati per 3 ore a 130°, perdettero gr. 0,0760 di H_2O ed il residuo, scaldato con acido solforico, fornì gr. 0,2360 di $LiSO_4$.

Donde si ha per cento:

H_2O di cristallizzazione	9,37
Litio nel sale idrato	3,72
„ „ „ anidro	4,11

Per la teoria v. il sale precedente.

Sali di bario.

Ortocresolglicolato di bario: $(C_9H_9O_3)_2Ba \cdot 4H_2O$.—(V. Oglialoro e Cannone, loc. cit.).

Metacresolglicolato di bario: $(C_9H_9O_3)_2Ba \cdot 6H_2O$. —(V. Oglialoro e Forte, loc. cit.).

Paracresolglicolato di bario: $(C_9H_9O_3)_2Ba.2H_2O$.—(V. Napolitano loc. cit.).

Sali di stronzio.

Furono preparati o facendo bollire le soluzioni acquose degli acidi con carbonato di stronzio, ovvero trattandole con acqua di stronziana, decomponendo l' eccesso di questa con anidride carbonica, filtrando e concentrando le soluzioni.

Ortocresolglicolato di stronzio: $(C_9H_9O_3)_2Sr \cdot 4H_2O$. — Cristallizza in laminette bianche micacee poco solubili nell' acqua fredda, solubilissime in quella bollente. Perde l' acqua di cristallizzazione a 130°.

Gr. 0,5530 di sale subirono alla detta temperatura una perdita di peso di gr. 0,0810, ed il residuo, trasformato in solfato, pesava gr. 0,2060.

E calcolando per cento si ha:

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Sr \cdot 4H_2O$
H_2O di cristallizzazione	14,68	14,70
Stronzio nel sale idrato	17,72	17,87
„ „ „ anidro	20,76	20,95

Metacresolglicolato di stronzio: $(C_9H_9O_3)_2Sr \cdot 4H_2O$.—Si ottiene in pagliette bianche brillanti discretamente solubili nell'acqua e molto più a caldo che a freddo. Contiene anch'esso 4 molecole d'acqua che perde completamente a 130-140°.

Gr. 0,5050 di sale perdettero gr. 0,0740 di acqua e fornirono gr. 0,1860 di $SrSO_4$.

Donde si ha per cento:

H_2O di cristallizzazione	14,65
Stronzio nel sale idrato	17,56
„ „ „ anidro	20,57

per la teoria v. il sale precedente.

Paracresolglicolato di stronzio: $(C_9H_9O_3)_2Sr$. — È in piccoli aghi bianchi aggruppati a stelle solubili discretamente nell'acqua anche a freddo. È anidro, infatti scaldato per 2 ore a 135° non subisce alcuna diminuzione di peso.

Gr. 0,2365 di sale, scaldati con acido solforico, fornirono gr. 0,1035 di $SrSO_4$.

Da cui si ha per cento :

Stronzio 20,86

mentre la teoria richiede per il sale anidro :

Stronzio 20,95

Sali di calcio.

Furono preparati facendo bollire le soluzioni dei corrispondenti acidi con eccesso di carbonato calcico precipitato, filtrando a caldo e concentrando i liquidi a pellicola.

Ortocresolglicolato di calcio : $(C_9H_9O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$.—Cristallizza per raffreddamento della sua soluzione acquosa in lunghi aghi bianchi setacei aggruppati a fiocchi. Contiene 3 molecole di acqua di cristallizzazione nella quale fonde quando è scaldato, e che perde completamente a 120-125°.

Gr. 1,0470 di sostanza perdettero alla suddetta temperatura gr. 0,1300 di H_2O e fornirono, scaldati con acido solforico gr. 0,3375 di $CaSO_4$.

Da cui si ha per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$
H_2O di cristallizzazione	12,42	12,73
Calcio nel sale idrato	9,47	9,43
„ „ „ anidro	10,81	10,81

Metacresolglicolato di calcio : $(C_9H_9O_3)_2Ca \cdot 3H_2O$.—Pagliette lunghe quasi aghiformi aggruppate a fiocchi solubili nell'acqua molto più a caldo che a freddo. Scaldato fonde nell' acqua di cristallizzazione e la perde a 135°.

Gr. 0.5524 di sale perdettero gr. 0,0692 di H_2O e diedero gr. 0,1756 di $CaSO_4$.

Da cui si ha per cento :

H_2O di cristallizzazione	12,52
Calcio nel sale idrato	9,34
„ „ „ anidro	10,68

Per la teoria v. il sale precedente.

Paracresolglicolato di calcio : $(C_9H_9O_3)_2Ca . H_2O$. —Si presenta in aghi setacei bianchi aggruppati a fiocchi poco solubili nell' acqua a freddo, alquanto più a caldo. Contiene una sola molecola d'acqua in cui, scaldato, fonde, e che perde a 145-150°.

Gr. 0,6166 di sale perdettero di peso gr. 0,0276 e fornirono gr. 0,2159 di $CaSO_4$.

E per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Ca . H_2O$
H_2O di cristallizzazione	4,47	4,63
Calcio nel sale idrato	10,29	10,31
„ „ „ anidro	10,78	10,81

Sali di magnesio.

Furono preparati in maniera analoga ai sali di calcio.

Ortocresolglicolato di magnesio: $(C_9H_9O_3)_2Mg . 6H_2O$.—Cristallizza dall'acqua bollente in scagliette lucenti piccolissime aggruppate a mammelloni, solubilissime anche a freddo. Perde tutta l' acqua a 150°.

Gr. 0,4260 di sale, scaldati alla suddetta temperatura, subirono una perdita di gr. 0,099, ed il residuo trasformato in solfato pesava gr. 0,1130.

Donde si ha per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Mg . 6H_2O$
H_2O di cristallizzazione	23,23	23,37
Mg nel sale idrato	5,15	5,19
„ „ „ anidro	6,71	6,77

Metacresolglicolato di magnesio : $(C_9H_9O_3)_2Mg . 4H_2O$.— Si ottiene dalla sua soluzione acquosa bollente in mammelloni bianchi a struttura raggiata facilmente solubili anche a freddo. Scaldato fonde nella sua acqua di cristallizzaziono che perde a 130°.

I. gr. 2,095 di sale, scaldati in corrente d'aria, perdettero gr. 0,355 di H_2O.

II. gr. 0,572 di sale idrato fornirono gr. 0,477 di sale anidro e gr. 0,109 di $MgSO_4$.

E per cento si ha :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Mg . 4H_2O$
H_2O di cristallizzazione	16,94	—	16,90
Mg nel sale idrato	—	5,38	5,63
" " " anidro	—	6,46	6,77

Paracresolglicolato di magnesio: $(C_9H_9O_3)_2Mg . 4H_2O$.— Prismetti incolori aggruppati a stelle alquanto solubili nell'acqua fredda, più agevolmente nella calda. Lasciati all'aria perdono l'acqua facilmente anche a temperatura ordinaria, a 140° la perdono totalmente.

Or. 0,738 di sale perdettero gr. 0,121 di H_2O e diedero gr. 0,201 di $MgSO_4$.

Da cui si ha per cento :

H_2O di cristallizzazione	16,39
Mg nel sale idrato	5,44
" " " anidro	6,51

per la teoria v. il sale precedente.

Sali di zinco.

Furono preparati saturando le soluzioni bollenti degli acidi con leggero eccesso di carbonato di zinco.

Ortocresolglicolato di zinco : $(C_9H_9O_3)_2Zn . 3H_2O$.—Si presenta in aghi finissimi con splendore setaceo solubilissimi nell'acqua anche a freddo, che effloriscono facilmente lasciati all'aria.

Gr. 0,3575 di sale perdorono a 130° gr. 0,0410 di H_2O e fornirono gr. 0,1275 di $ZnSO_4$.

E per cento si deduce :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Zn . 3H_2O$
H_2O di cristallizzazione	11,46	12,02
Zn nel sale idrato	14,39	14,49
" " " anidro	16,26	16,45

Metacresolglicolato di zinco: $(C_9H_9O_3)_2Zn.2H_2O$.—Aghi bianchi ag-

gruppati a fiocchi facilmente solubili nell' acqua. Perde l'acqua di cristallizzazione a 140°.

Gr. 0,3720 di sale perdettero gr. 0,0320 di H_2O e diedero gr. 0,069 di ZoO.

E per cento:

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Zn \cdot 2H_2O$
H_2O di cristallizzazione	8,60	8,35
Zn nel sale idrato	14,99	15,08
» » » anidro	16,38	16,45

Paracresolglicolato di zinco: $(C_9H_9O_3)_2Zn$. - Aghi finissimi bianchi molto leggeri, discretamente solubili nell' acqua fredda, solubilissimi nella bollente. È anidro, infatti grammi 0,3285 di sale mantenute per diverse ore intorno a 130° non perdettero che 1 milligramma di peso.

Gr. 0,1560 di sale fornirono gr. 0,0311 di ZnO.

Da cui si ha per cento:

Zinco 15,99

mentre la teoria per il sale anidro richiede:

Zinco 16,45

Sali di cadmio.

Si ottengono facendo bollire con carbonato di cadmio le soluzioni acquose degli acidi o meglio ancora mescolando soluzioni acquose concentrate dei rispettivi sali sodici con soluzione neutra concentratata di cloruro di cadmio. In quest'ultimo modo si depongono dopo pochi minuti i sali molto più puri, mentre nel primo modo, per la prolungata ebollizione, subiscono una lieve decomposizione.

Ortocresolglicolato di cadmio: $(C_9H_9O_3)_2Cd \cdot 2H_2O$. — Cristallizza dall'acqua bollente in larghe lamine splendenti incolori contenenti 2 molecole d'acqua che perdono a 120-125°.

I. gr. 0,8400 di sale perderono alla suddetta temperatura gr. 0,0650 di H_2O.

II. gr. 0,7255 di sostanza idrata fornirono gr. 0,3125 di $CdSO_4$.

III. gr. 0,6132 di sale anidro diedero gr. 0,2850 di $CdSO_4$.

E per cento:

	trovato			calcolato per
	I	II.	III.	$(C_9H_9O_3)_2Cd . 2H_2O$
H_2O di cristallizzazione	7,73	—	—	7,53
Cd nel sale idrato	—	23,19	—	23,45
Cd nel sale anidro	—	—	25,03	25,34

Metacresolglicolato di cadmio: $(C_9H_9O_3)_2Cd . 2H_2O$. — Cristallizza in prismi incolori brillanti bene sviluppati solubili nell' acqua più a caldo che a freddo.

Gr. 0,8625 di sale perdettero a 140° gr. 0,0690 di H_2O e fornirono gr. 0,3715 di $CdSO_4$.

Si deduce per cento:

H_2O di cristallizzazione	8,00
Cd nel sale idrato	23,19
" " " anidro	25,20

per la teoria v. il sale precedente.

Paracresolglicolato di cadmio: $(C_9H_9O_3)_2Cd . 2\,^1/_2\,H_2O$.—Cristallizza per raffreddamento della sua soluzione acquosa calda in larghe lamine incolori splendenti.

1. gr. 0,5080 di sale, scaldati a 130-140°, perdettero gr. 0,0490 di H_2O.

II. gr. 0,3075 di sostanza idrata fornirono gr. 0,2805 di sale secco e gr. 0,1300 di $CdSO_4$.

Da cui si ha per cento:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_9H_9O_3)_2Cd . 2\,^1/_2\,H_2O$
H_2O di cristallizzazione	9,64	—	9,44
Cd nel sale idrato	—	22,76	22,99
" " " anidro	—	24,92	25,34

Sali di piombo.

Ortocresolglicolato di piombo: $(C_9H_9O_3)_2Pb . H_2O$.—(V. Oglialoro e Cannone, loc. cit.).

Metacresolglicolato di piombo $(C_9H_9O_3)_2Pb$. — Fu ottenuto trattando la soluzione del sale sodico con acetato di piombo. È un precipitato bianco amorfo poco solubile nell'acool, quasi insolubile nell' acqua. Scaldato, anche in soluzione si decompone facilmente. È anidro.

Gr. 0,702 di sale calcinati con acido solforico e nitrico fornirono gr. 0,401 di $PbSO_4$.

E calcolando per cento si ha :

Piombo 38,88

mentre la teoria richiede :

Piombo 38,49

Paracresolglicolato di piombo : $(C_9H_9O_3)_2Pb \cdot H_2O$.— (V. Napolitano, loc. cit.).

Sali di rame.

Furono preparati precipitando con soluzione di solfato di rame le soluzioni dei rispettivi sali sodici e cristallizzando il prodotto dall'acqua bollente.

Ortocresolglicolato di rame : $(C_9H_9O_3)_2Cu \cdot 5H_2O$.— Cristallizza in laminette sottilissime azzurre vivamente splendenti discretamente solubili nell' acqua a caldo, quasi insolubili a freddo. Contiene 5 molecole di acqua di cristallizzazione che perde completamente a 150^0 diventando bianco.

Gr. 0,5140 di sale perdettero gr. 0,0950 di H_2O e fornirono gr. 0,0845 di CuO.

E per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Cu \cdot 5H_2O$
H_2O di cristallizzazione	18,48	18,63
Cu nel sale idrato	13,09	13,04
„ „ „ anidro	16,06	16,03

Metacresolglicolato di rame : $(C_9H_9O_3)_2Cu \cdot 2H_2O$.—Si presenta in aghetti sottili di color azzurro-chiaro poco solubili nell'acqua fredda, molto più a caldo. Perde l' acqua di cristallizzazione a 130-135^0. Anidro è bianco.

Gr. 0,6950 di sale perdettero gr. 0,0580 di H_2O e diedero gr. 0,1301 di CuO.

E calcolando per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Cu . 2H_2O$
H_2O di cristallizzazione	8,34	8,39
Cu nel sale idrato	14,92	14,68
" " " anidro	16,27	16,03

Paracresolglicolato di rame : $(C_9H_9O_3)_2Cu . 2H_2O$. —Si presenta in prismetti sottili aghiformi aggruppati a stelle di color azzurro chiaro, pochissimo solubili nell'acqua fredda, poco più a caldo. Perde l'acqua di cristallizzazione a 120^0 divenendo bianco.

Gr. 0,535 di sale perdettero gr. 0,046 di H_2O e diedero gr. 0,098 di CuO.

Donde si ha per cento :

H_2O di cristallizzazione	8,59
Cu nel sale idrato	14,60
" " " anidro	15,98

per la teoria v. il sale precedente.

Sali di argento.

Furono ottenuti l'orto e il meta precipitando la soluzione neutra del sale ammonico corrispondente con nitrato di argento.

Ortocresolglicolato di argento : $C_9H_9O_3Ag$. — Polvere cristallina bianca quasi insolubile nell' acqua, alquanto alterabile alla luce.

Gr. 0,2828 di sale seccato sull'acido solforico, calcinati, lasciarono un residuo di gr. 0,1125 di argento.

Donde si ha per cento :

Argento 39,78

la formola suddetta richiede :

Argento 39,56

Metacresolglicolato di argento : $C_9H_9O_3Ag$.—Anch'esso è una pol-

vere bianca cristallina insolubile nell' acqua, poco alterabile alla luce.

Gr. 0,3910 di sale fornirono gr. 0,1540 di argento.

E per cento:

Argento 39,39

per la teoria v. il sale precedente.

Paracresolglicolato di argento: $C_9H_9O_3Ag$.—(V. Gabriel, loc. cit..)

Sali di manganese.

Si ottennero trattando le soluzioni bollenti degli acidi con piccolo eccesso di carbonato di manganese, filtrando a caldo e concentrando i liquidi a pellicola.

Ortocresolglicolato di manganese: $(C_9H_9O_3)_2Mn . 2H_2O$.— Cristallizza per raffreddamento in scagliette bianche brillanti facilmente solubili nell'acqua e meglio a caldo che a freddo. Contengono due molecole di acqua in cui fondono quando vengono scaldate e che perdono a 130^0.

Gr. 0,6650 di sostanza perdettero alla suddetta temperatura gr. 0,0575 di H_2O, e calcinato il residuo fornì gr. 0,1230 di Mn_3O_4.

E quindi per cento si ha:

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Mn . 2H_2O$
H_2O di cristallizzazione	8,66	8,79
Mn nel sale idrato	13,23	13,02
" " " anidro	14,48	14,24

Metacresolglicolato di manganese: $(C_9H_9O_3)_2Mn . 2H_2O$.—Pagliette bianche micacee solubili nell' acqua meglio a caldo che a freddo. Contiene anch'esso 2 molecole d'acqua di cristallizzazione che perde a 130^0.

I. gr. 0,508 di sale, scaldati alla suddetta temperatura, perdettero gr. 0,045 di H_2O.

II. gr. 0,455 di sale idrato fornirono gr. 0,416 di sale secco e gr, 0,086 di Mn_3O_4.

Donde si ha per cento :

	I.	II.
H_2O di cristallizzazione	8,85	—
Mn nel sale idrato	—	13,60
" " " anidro	—	14,88

per la teoria v. il sale precedente.

Paracresolglicolato di manganese: $(C_9H_9O_3)_2Mn . 2H_2O$.—Cristallizza per raffreddamento in pagliette bianchissime brillanti solubili discretamente nell' acqua e meglio a caldo che a freddo. Scaldato diventa opaco e roseo e perde l'acqua di cristallizzazione a 130-135°.

Gr. 0,5447 di sale perdettero gr. 0,0489 di H_2O e fornirono gr. 0,0489 di Mn_3O_4.

Donde si ha per cento :

H_2O di cristallizzazione	8,97
Mn nel sale idrato	13,08
" " " anidro	14,37

per la teoria v. il sale precedente.

Sali di cobalto.

Furono ottenuti in maniera analoga ai sali di manganese.

Ortocresolglicolato di cobalto : $(C_9H_9O_3)_2Co . 2H_2O$. — Cristallizza dalla soluzione acquosa per raffreddamento in pagliuzze di un bellissimo colorito roseo aggruppate a rosette. Scaldato a 115-120° perde l' acqua di cristallizzazione ed acquista un colorito violetto intenso che conserva anche a freddo se conservato in ambiente secco.

Gr. 0,7284 di sale perdettero alla suddetta temperatura gr. 0,0664 di H_2O, ed il residuo scaldato con acido solforico fornì gr. 0,2614 di $CoSO_4$.

Donde si ha per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Co . 2H_2O$
H_2O di cristallizzzazione	9.11	8,48
Co nel sale idrato	13,60	13,80
" " " anidro	14,96	15,08

Metacresolglicolato di cobalto: $(C_9H_9O_3)_2Co \cdot 4H_2O$. — È discretamente solubile nell' acqua fredda, molto più a caldo. Cristallizza da questa soluzione per raffreddamento in bellissimi aghi leggeri di color roseo che scaldati fondono nell'acqua di cristallizzazione che perdono a 115-120°, e diventano di color azzurro intenso.

I. gr. 0,4845 di sale, scaldati alla cennata temperatura, perdettero gr. 0,0759 di H_2O.

II. gr. 0,4822 di sale idrato perdettero gr. 0,0755 di H_2O e fornirono gr. 0,1607 di $CoSO_4$.

Da cui calcolando per cento si ha :

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Co \cdot 4H_2O$
H_2O di cristallizzazione	15,66	15,65	15,63
Co nel sale idrato	—	12,63	12,72
„ „ „ anidro	—	14,97	15,08

Paracresolglicolato di cobalto: $(C_9H_9O_3)_2Co \cdot 4\,^1/_2\,H_2O$.—Cristallizza per raffreddamento della sua soluzione acquosa calda in magnifiche rosette bianche leggermente rosee. Scaldato si comporta come l'isomero precedente e perde l'acqua di cristallizzazione a 130-135°.

Gr. 0,711 di sale perdettero gr. 0,123 di H_2O e fornirono gr. 0,232 di $CoSO_4$.

E per cento :

	trovato	calcolato per $(C_9H_9O_3)_2Co \cdot 4\,^1/_2H_2O$
H_2O di cristallizzazione	17,29	17,24
Co nel sale idrato	12,36	12,47
„ „ „ anidro	14,95	15,08

Sali di nichelio.

Si ottennero facendo bollire le soluzioni acquose degli acidi con ossido di nichelio idrato, precipitato di recente e ben lavato, fino a reazione neutra.

Ortocresolglicolato di nichelio: $(C_9H_9O_3)_2Ni \cdot 4H_2O$. — Cristallizza in scagliette verdi brillanti solubili nell' acqua più a caldo che a freddo. Perdono tutta l'acqua di cristallizzazione a 160°.

Gr. 0,5655 di sale perdettero gr. 0,0895 di H_2O e diedero gr. 0,1900 di $NiSO_4$.

E calcolando per cento si ha:

	trovato	calcolato per $Ni(C_9H_9O_3)_2 . 4H_2O$
H_2O di cristallizzazione	15,82	15,63
Ni nel sale idrato	12,57	12,72
„ „ „ anidro	15,01	15,08

Metacresolglicolato di nichelio: $(C_9H_9O_3)_2Ni . 4H_2O$.—Mammelloni raggiati di un color verde erba bellissimi, solubili nell'acqua poco a freddo, meglio a caldo. Perde l' acqua di cristallizzazione a 140-150°.

I. gr. 0,3290 di sale perdottero gr. 0,0520 di H_2O.

II. gr. 1,2235 di sale idrato fornirono gr. 0,4075 di $NiSO_4$.

III. gr. 1,0075 di sale anidro fornirono gr. 0,4075 di $NiSO_4$.

E per cento:

	I.	II.	III.
H_2O di cristallizzazione	15,80	—	—
Ni nel sale idrato	—	12,62	—
„ „ „ anidro	—	—	15,33

per la teoria v. il sale precedente.

Paracresolglicolato di nichelio: $(C_9H_9O_3)_2Ni . 4H_2O$.— Cristallizza in mammelloni raggiati verde-chiari solubili nell' acqua meglio a caldo che a freddo. Perde l'acqua a 140°.

Gr. 0,3525 di sale perdettero gr. 0,0535 di H_2O e fornirono gr. 0,1160 di $NiSO_4$.

Da cui, calcolando per cento, si ha:

H_2O di cristallizzazione	15,74
Ni nel sale idrato	12,47
„ „ „ anidro	14,70

per la teoria v. il sale precedente.

Eteri metilici.

Furono preparati facendo passare dell'acido cloridrico secco at-

traverso le soluzioni dei rispettivi acidi nell'alcool metilico, mantenute all' ebollizione a bagno maria, fino a rifiuto. Svaporato l' eccesso di alcool metilico, il residuo lavato bene con carbonato sodico diluito e poi con acqua distillata, seccato sull'acido solforico nel vuoto e purificato per distillazione.

Ortocresolglicolato metilico: $C_{10}H_{12}O_3$.—Nelle condizioni ordinarie è un liquido incolore, di odore piuttosto nauseante, bollente a 248° alla pressione ordinaria. Lasciato anche per molti giorni nel vuoto secco non si solidifica. È facilmente solubile nell'alcool, etere, cloroformio, benzina, insolubile nell' acqua. Scaldato con gli alcali e gli acidi diluiti si saponifica facilmente.

Eseguita una determinazione di ossimetile col metodo di Zeisel, fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2680 di sostanza diedero gr. 0,3450 di AgJ corrispondenti a gr. 0,0456 di OCH_3.

Da cui si ha per cento:

OCH_3 17,00

mentre la teoria per $C_{10}H_{12}O_3$ richiede:

OCH_3 17,22

Metacresolglicolato metilico: $C_{10}H_{12}O_3$. — Possiede proprietà analoghe all' isomero precedente e bolle a 258°. Analizzato fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2760 di sostanza diedero gr. 0,3570 di AgJ corrispondenti a gr. 0,0471 di OCH_3.

E per cento:

OCH_3 17,08

Paracresolglicolato metilico: $C_{10}H_{12}O_3$.— Simile pei caratteri agli isomeri precedenti. Bolle a 257°.

Gr. 0,2480 di sostanza fornirono gr. 0,3300 di AgJ corrispondenti a gr. 0,0430 di OCH_3.

E per cento:

OCH_3 17,34

Amidi.

Gli eteri sopra descritti fatti bollire per una mezz'ora con ammoniaca acquosa concentrata forniscono facilmente le corrispondenti amidi. Si ottengono anche facilmente scaldando verso 200° i rispettivi sali ammonici degli acidi cresolglicolici, ovvero sottoponendo questi sali alla distillazione secca, e purificando i prodotti per successive cristallizzazioni dall'acqua bollente o dalla benzina.

Amide ortocresolglicolica: $C_9H_{11}O_2N$.—Cristallizza in grosse tavole splendenti fusibili a 128°, solubili facilmente nell' alcool e nella benzina, e nell'acqua molto più a caldo che a freddo.

All'analisi fornì i seguenti risultati :

Gr. 0,2200 di sostauza, scaldati con calce sodata, fornirono gr. 0,0229 di NH_3, dosati allo stato di cloroplatinato ammonico; donde :

N % 8,59

la teoria per la formola suddetta richiede :

N % 8,48

Amide metacresolglicolica: $C_9H_{11}O_2N$.—Si ottiene in aghetti finissimi bianchi dalla benzina, fusibili a 111-112°, solubilissimi nell'alcool, poco solubili nell'acqua fredda, meglio nell'acqua bollente.

Risultati dell'analisi :

Gr. 0,2240 di sostanza scaldati come sopra diedero gr. 0,0232 di NH_3 allo stato di cloroplatinato ammonico.

Da cui si ha :

N % 8,52

Amide paracresolglicolica: $C_9H_{11}O_2N$.—Cristallizzata dalla benzina si ottiene in lamine sottili bianchissime fondenti a 126-127°, che si comporta coi solventi egualmente agl'isomeri suddescritti.

Gr. 0,3330 di sostanza, analizzati col metodo suddetto, fornirono gr. 0,0337 di NH_3; donde :

N % 8,34

Anilidi.

Scaldando insieme per 2 ore a bagno d' olio a 150-160^0 pesi equimolecolari degli acidi cresolglicolici e di anilina, si ottengono le rispettive anilidi che si purificano per successive cristallizzazioni dall'alcool bollente.

Anilide ortocresolglicolica: $C_{15}H_{15}O_2N$. — Si presenta in scaglie lucenti bianche fusibili a 110^0.

Analizzata fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,287 di sostanza diedero 14,6 cc. di N a 22^0 e 758^{mm},5, pari a 13,13 cc. a 0^0 e 760^{mm} corrispondenti a gr. 0,0165; donde:

N $^0/_0$ 5,74

il valoro richiesto per la suddettta formola è:

N $^0/_0$ 5,81

Anilide metacresolglicolica: $C_{15}H_{15}O_2N$. — Cristalli bianchi aghiformi che fondono a 95^0.

All'analisi fornì i risultati seguenti:

Gr. 0,342 di sostanza diedero 17,2 cc. di N a 22^0 e 757 mm., pari a 15,44 cc. a 0^0 e 760 mm., che pesano gr. 0,0194.

Da cui si ha:

N $^0/_0$ 5,67

Anilide paracresolglicolica: $C_{15}H_{15}O_2N$. — Cristallizza in aghetti prismatici incolori, talvolta in laminette bianche microscopiche, fusibili a 109^0.

Gr. 0,347 di sostanza fornirono 16,8 cc. di N a 20^0 e 759 mm., pari a 15,27 cc. di N a 0^0 e 760 mm., che pesano gr. 0,01918.

Donde si ha:

N $^0/_0$ 5,53

Cosicchè, riassumendo, tutti i suddetti risultati si possono raggruppare nel quadro seguente:

	Orto	Meta	Para
Acidi cresolglicolici	p. f. 151-152°	p. f. 102°	p. f. 185-136°
Sali di potassio	KA	KA	KA
„ di sodio	$NaA . H_2O$	$NaA . H_2O$	$NaA.H_2O$ o $1^1/_2H_2O$
„ di ammonio	$NH_4A . ^1/_2 H_2O$	NH_4A	NH_4A
„ di litio	$LiA . 2\,^1/_2 H_2O$	$LiA . H_2O$	$LiA . H_2O$
„ di bario	$BaA_2 . 4H_2O$	$BaA_2 . 6H_2O$	$BaA_2 . 2H_2O$
„ di stronzio	$SrA_2 . 4H_2O$	$SrA_2 . 4H_2O$	SrA_2
„ di calcio	$CaA_2 . 3H_2O$	$CaA_2 . 3H_2O$	$CaA_2 . H_2O$
„ di magnesio	$MgA_2 . 6H_2O$	$MgA_2 . 4H_2O$	$MgA_2 . 4H_2O$
„ di zinco	$ZnA_2 . 3H_2O$	$ZnA_2 . 2H_2O$	ZnA_2
„ di cadmio	$CdA_2 . 2H_2O$	$CdA_2 . 2H_2O$	$CdA_2 . 2\,^1/_2 H_2O$
„ di piombo	$PbA_2 . H_2O$	PbA_2	$PbA_2 . H_2O$
„ di rame	$CuA_2 . 5H_2O$	$CuA . 2H_2O$	$CuA_2 . 2H_2O$
„ di argento	AgA	AgA	AgA
„ di manganese	$MnA_2 . 2H_2O$	$MnA_2 . 2H_2O$	$MnA_2 . 2H_2O$
„ di cobalto	$CoA_2 . 2H_2O$	$CoA_2 . 4H_2O$	$CoA_2 . 4\,^1/_2 H_2O$
„ di nichelio	$NiA_2 . 4H_2O$	$NiA_2 . 4H_2O$	$NiA_2 . 4H_2O$
Eteri metilici	p. eb. 248°	p. eb. 258°	p. eb. 257°
Amidi	p. f. 128°	p. f. 111-112°	p. f. 126-127°
Anilidi	p. f. 110°	p. f. 95°	p. f. 109°

Oltre lo studio dei suddetti derivati ho intrapreso quello dell' azione dell' acido nitrico, in diverse condizioni, sopra gli acidi cresolglicolici, e posso fin da ora affermare che si possono ottenere così direttamente degli acidi nitrocresolglicolici corrispondenti. Si formano, infatti, dei miscugli di diversi isomeri, la cui separazione, però, presenta una certa difficoltà, e finora non sono riuscito ad isolarne che solo qualcuno. Pertanto mi dispongo a preparare altro materiale onde proseguirne lo studio, i cui risultati mi riserbo riferire in una prossima nota.

Napoli. Istituto Chimico dalla R. Università. Agosto 1892.

Azione del cloro e dell'ossido di carbonio sull'iridio;

nota di U. ANTONY.

(*Giunta il 30 settembre 1892*).

In una precedente nota (1) ebbi a dar conto del metodo da me tenuto per ottenere dell'iridio del tutto scevro dalle ultime tracce di platino che ritiene così tenacemente, profittando della proprietà che ha il platino di dare composti volatili quando venga trattato alla temperatura di 240^0 circa. con volumi eguali di cloro ed ossido di carbonio; mentre l'iridio, come risultavami dagli esperimenti in detta nota consegnati, non dà in simili condizioni traccia alcuna di prodotti volatili. Quasi contemporaneamente Mylius e Foerster (2) pubblicarono un pregevolissimo lavoro sull'ottenimento del platino puro, nel quale riportando i resultati degli esperimenti da essi fatti trattando con cloro e ossido di carbonio i vari metalli che pel solito accompagnano il platino, conchiusero rispetto all' iridio che esso trattato con cloro soltanto alla temperatura di 238^0 non dà alcun sublimato, ciò che io pure ebbi a constatare, ma che con cloro e ossido di carbonio dà origine a combinazioni volatili del tutto simili a quelle del platino sia nell' aspetto, sia nel comportamento con l'acqua e con l'acido cloridrico.

I resultati di Mylius e Foorster e quelli da me consegnati nella nota dianzi citata non concordano tra loro. Questo disaccordo fu già rilevato da Foerster nel sunto di detta mia memoria inserito nei Berichte (3); disaccordo che dal Foerster stesso fu attribuito alle differenti condizioni di esperimento da me realizzate.

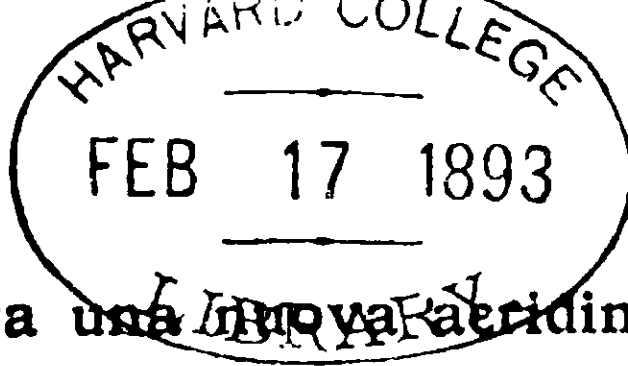
Mylius e Foerster pongono il metallo in una navicella di porcellana entro un lungo tubo di vetro comunicante, da un lato con un apparecchio a cloro e eon un gassometro ripieno di un miscuglio di ossido di carbonio e di anidride carbonica (quale si ottiene riscaldando acido ossalico con acido solforico), dall' altro con un tubo di vetro che s'infonde in una soluzione d'idrato sodico per trattenere i vapori nocivi. Come mezzo di riscaldamento usano

(1) R. Accad. Lincei 1892, I, 121. — Gazz. chim. XXII, [3], 275.
(2) Ber. d. deuts. Chem. Ges. XXV, [4], 555.
(3) Berichte, XXV, [9], 441.

il vapore di chinolina che guidano io un manicotto di rame che circonda la parte del tubo ove è la navicella. — Io, pongo il metallo in un tubo ad essiccazione di Liebig comunicante da un lato con l' apparecchio a cloro e con un gassometro di ossido di carbonio privato il più possibile di anidride carbonica, dall' altro con una serie di bocce Drechsel perfettamente asciutte per trattenere e raccogliere inalterati i composti volatili che possono formarsi, le quali bocce poi a mezzo di una lunga canna di vetro immettono in una cappa da camino con buon tiraggio. Come mezzo di riscaldamento mi valgo d' un bagno di lega D' Arcet scaldato a 240°.

Le condizioni di esperimento quindi sono pressochè uguali nè dalle piccole diversità loro può ripetersi il differente resultato ottenuto. Potevo temere, quindi, di non aver saputo apprezzare al loro giusto valore i resultati delle mie esperienze, ed ho voluto perciò ripeterle più volte ed in condizioni differenti, ma non ho potuto giungere a constatare la formazione di prodotti volatili.

Sta il fatto che se nell'iridio su cui si esperimenta è contenuto molto platino, i prodotti volatili di questo che per tal modo si formano, possono nelle mie condizioni di esperimento e nei primi istanti, trascinare secoloro meccanicamente, quantità apprezzabilissime di composti clorurati dell'iridio, però riprendendo il residuo fisso rimasto nel tubo e, dopo averlo ridotto con idrogeno a caldo, sottoponendolo anche una volta allo stesso trattamento non ebbi più traccia di composti volatili anche operando a temperature superiori ai 240° (fino alla temperatura di fusione dello zinco), anche prolungando per più ore l' azione del cloro e dell' ossido di carbonio.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sopra una nuova acridina e su di un acido acridilpropionico;

nota di A. VOLPI.

(*Giunta il 14 agosto 1892*).

In altra nota pubblicata nella Gazzetta chimica italiana (¹) ho descritto l' acridina pentadecilica ottenuta come prodotto di condensazione dell' acido palmitico colla difenilamina in presenza di cloruro di zinco.

Già allora faceva noto che la reazione colla difenilamina, avviene anche coll'acido stearico, e che se vi è un limite di reazione esso è al di là di questo termine, e ciò per quanto riguarda la serie degli acidi grassi $C_nH_{2n}O_2$.

Nello stesso tempo accennava al fatto che reazioni analoghe avvengono con acidi d'altre serie, fra i quali l'acido succinico. In questa nota esporrò i risultati ottenuti per l'azione della difenilamina sull'acido stearico e sull'acido succinico in presenza di cloruro di zinco.

Azione dell'acido stearico sulla difenilamina.

Facendo reagire l' acido stearico con la difenilamina e cloruro di zinco si ottiene un'acridina che fu preparata nel seguente modo: gr. 44 di acido stearico, avente il punto di fusione a 69°, uniti a gr. 34 di difenilamina ed a 80 gr. di cloruro di zinco vennero riscaldati per circa 20 ore innalzando lentamente la temperatura sino a 180° ed in ultimo sino a 220°. La massa risultante, di un verde cupo fu estratta con alcool ordinario, e dopo d'aver distillato l'eccesso di alcool il residuo fu trattato con soda caustica in eccesso: il precipitato che si forma, costituito in gran parte della base nuova e della difenilamina rimasta inalterata, venne raccolto su filtro e sciolto di bel nuovo nell' alcool concentrato: per l'aggiunta di quantità sufficiente di acido solforico, e successivamente di etere, si separa un prodotto cristallino fortemente colorito in

(¹) Gazz. chim. t XXI, 228.

bruno. La depurazione è lenta per la difficoltà di eliminare una resina rosso-bruna che accompagna il prodotto; si riesce nell' intento col sciogliere il solfato ottenuto nell'alcool, precipitando con etere e ripetendo più volte questo trattamento. Finalmente si completa la depurazione mettendo in libertà la base col trattare il solfato con soda caustica a caldo, filtrando il precipitato e lavando con acqua. La base libera sciolta nell' etere venne trasformata in cloridrato facendovi gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso. Il precipitato cristallino venne sciolto nell'alcool e precipitato con etere, e così alternando queste operazioni si arriva ad ottenere il cloridrato della base ben puro. La base libera si ottenne nel modo sopra descritto facendola in fine cristallizzare dall' alcole.

Questa base è lievemente giallognola, si altera facilmente a contatto di vapori acidi che la fanno rapidamente ingiallire, inoltre è anche alterabile alla luce.

Da una soluzione calda di alcool diluito cristallizza in aghi lunghi e sottili, che formano una massa giallo-pallida e per lenta evaporazione della stessa soluzione si deposita in lamine cristalline. È insolubile nell'acqua, solubile in tutti gli altri solventi ordinarî; le sue soluzioni diluite hanno fluorescenza azzurra; quelle dei suoi sali hanno fluorescenza verde; l' acqua decompone i sali. Fonde a 69-70°.

All'analisi:

I. gr. 0,2128 di sostanza seccata nel vuoto sopra il cloruro di calcio diedero gr. 0,2070 di acqua e gr. 0,6730 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2140 di sostanza seccata nel vuoto diedero cc. 6,8 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione di 759,8 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{43}N$
C =	86,25	86,33
H =	10,80	10,33
N =	3,62	3,35

Il cloridrato della base fu preparato direttamente da una soluzione alcoolica della base con acido cloridrico, precipitando con etere e ricristallizzandolo dall' alcool. È solubile nell' alcool e nel

benzolo dai quali solventi cristallizza in aghi finissimi raggruppati, gialli. Dall'alcool si ebbe in cristalli d'un certo sviluppo che però non si prestano alle misure perchè formati di più individui sovrapposti.

All'analisi :

Gr. 0,2290 di cloridrato essiccato nel vuoto e bruciato secondo il metodo di Carius diedero gr. 0,0730 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{43}N . HCl$
Cl =	7,87	7,82

Il cloroplatinato fu ottenuto per precipitazione della soluzione alcoolica del cloridrato con cloruro di platino e ricristallizzato dall'alcool; si presenta in cristalli giallo-aranciati; fonde a 190°.

All'analisi :

I. gr. 0,2038 di cloroplatinato essiccato nel vuoto sull'acido solforico diedero gr. 0,032 di platino.

II. gr. 0,1208 di cloroplatinato essiccato nel vuoto diedero gr. 0,0190 di platino.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $(C_{30}H_{43}N . HCl)_2PtCl_4$
	I.	II.	
Pt =	15,70	15,72	15,62

Il solfato acido di questa base si ha versando nella soluzione eterea della base alcune goccie di acido solforico, le quali determinano la separazione del solfato, oppure precipitando la soluzione del cloridrato con acido solforico.

Il prodotto fu cristallizzato dall'alcool, i cristalli fondono a 149°; sono insolubili nell'acqua, dalla quale vengono decomposti specialmente a caldo; all'incontro si disciolgono facilmente nell'alcool ed anche nel benzolo.

All'analisi eseguita secondo il metodo di Carius :

Gr. 0,1156 di sostanza diedero gr. 0,0525 di SO_4Ba.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{30}H_{43}N . H_2SO_4$
S =	6,27	6,21

Visto che il punto di fusione di questa acridina è poco distante

da quello dell' acridina ottenuta dall' acido palmitico, che fonde a 65°, e le stesse piccole differenze si osservano inoltre anche per i sali delle due basi, come del resto poco distanti sono i punti di fusione degli acidi che le originano, così sarà necessario uno studio più esteso tanto delle basi che dei rispettivi sali finora esaminati.

L'analisi non è sufficiente per la loro identificazione, stando le differenze percentuali dell' analisi comprese nei limiti degli errori di osservazione.

Perciò mi riservo un accurato esame di confronto, specialmente delle proprietà fisiche delle due acridine e dei loro derivati.

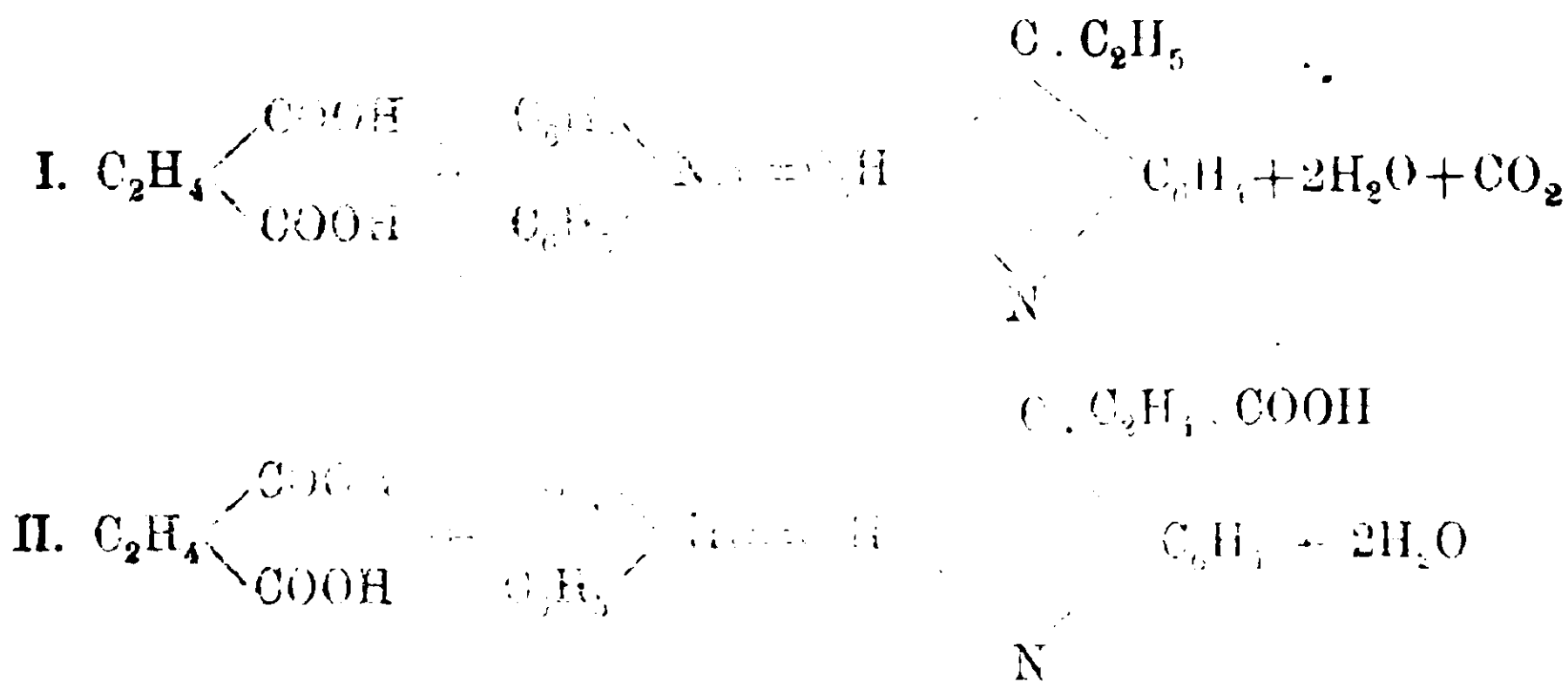
Acido acridilpropionico $(C_{13}H_8N)C_2H_4COOH$.

Avendo già osservato la formazione di un composto acridinico come prodotto di condensazione dell' acido succinico colla difenilamina, volli studiarne la reazione per vedere di qual natura esso fosse. Sino ad ora degli acidi bibasici, due soli furono cimentati colla difenilamina, cioè l'acido ossalico e l'acido ftalico. Bernthsen [1] coll' acido ossalico e la difenilamina ottenne l' acridina ordinaria $C_{13}H_9N$; Bernthsen e Traube [2] coll' acido ftalico ebbero l' acido acridilbenzoico.

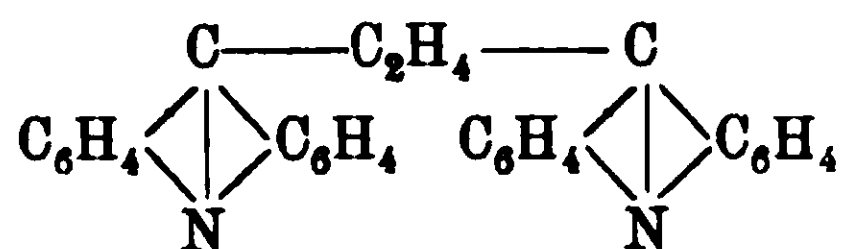
Ora si trattava di vedere in qual senso sarebbe andata la reazione data la formazione d'una acridina, e se l' acido succinico si sarebbe comportato come l' acido ossalico oppure come l' acido ftalico. Adunque diverso era l' indirizzo che poteva prendere la reazione, come dalle due equazioni

$$\text{I.}\quad C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\rangle NH = \begin{matrix}C\,.\,C_2H_5\\ \diagup\quad\diagdown\\ C_6H_4\quad C_6H_4\\ \diagdown\quad\diagup\\ N\end{matrix} + 2H_2O + CO_2$$

$$\text{II.}\quad C_2H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\Big\rangle NH = \begin{matrix}C\,.\,C_2H_4\,.\,COOH\\ \diagup\quad\diagdown\\ C_6H_4\quad C_6H_4\\ \diagdown\quad\diagup\\ N\end{matrix} + 2H_2O$$

(1) Liebig's Annalen [illegible]

(2) Berl. Berichte, t. XVII [illegible] Liebig's Annalen t. CCXXIV, p. 46.

nel primo caso si avrebbe avuto la formazione dell'acridina etilica, nel secondo la sintesi d'un acido acridilpropionico; un'altra ipotesi sarebbe stata quella della possibilità di ottenere una etilenacridina

$$
\begin{array}{ccc}
C & \text{——} C_2H_4 \text{——} & C \\
C_6H_4 \langle \, | \, \rangle C_6H_4 & & C_6H_4 \langle \, | \, \rangle C_6H_4 \\
N & & N
\end{array}
$$

che però non aveva l'appoggio di esperienze precedenti.

Di queste sostanze ottenni quella che corrisponde alla seconda equazione e precisamente nel modo seguente :

Gr. 36 di acido succinico, 80 gr. di difenilamina e 90 gr. di cloruro di zinco vennero riscaldati per circa 20 ore innalzando la temperatura sino ai 200^0, oppure mantenendo per circa 7 ore la temperatura dai 180-205^0. La massa risultante triturata la feci bollire in capsula di porcellana con soda caustica diluita, dopo acidificai con acido cloridrico, il quale determina la separazione d'una sostanza verde oscura e fioccosa. Questo modo di estrazione venne rinnovato per diverse volte sino a che un saggio del liquido alcalino convenientemente diluito non dava più fluorescenza azzurra. I singoli liquidi d'estrazione furono riuniti e portati a secco; il residuo lo ripresi con alcool eliminando in tal modo la massima parte del cloruro sodico formatosi.

La soluzione alcoolica la trattai con acido solforico per eliminare lo zinco sotto forma di solfato insolubile nell'alcool, distillai l' alcool riprendendo il residuo con acqua. La soluzione così ottenuta fu neutralizzata esattamente con soda caustica con che si precipita l'acido ancora impuro. Dopo vari tentativi il miglior mezzo che io trovai onde arrivare ad un prodotto puro si fu quello di trasformare l'acido in sale sodico. A questo scopo sospesi l' acido nell'acqua ed aggiunsi tanto di idrato sodico da ottenere soluzione completa, che fu poi portata ad ebollizione.

Tolta la soluzione dal fuoco aggiunsi tanto di soda caustica concentrata da produrre un precipitato che fu ridisciolto portando il liquido ad ebollizione. Filtrai il liquido ancor caldo attraverso la lana di vetro, e per raffreddamento ottenni il sale sodico sotto forma cristallina. Raccolto, ne feci una soluzione alcoolica che scolorai con carbone animale mantenendo ad ebollizione per circa mezz'ora.

Il liquido filtrato per raffreddamento lascia depositare il sale sodico che venne depurato ricristallizzandolo dall'alcool.

Il sale sodico contiene dell'acqua di cristallizzazione; la perdita in peso subìta corrisponde approssimativamente a due molecole e mezzo di acqua.

I. gr. 1,2372 di sostanza seccati spontaneamente all'aria ed a peso costante diedero a 100⁰ una perdita di gr 0,1700.

II. gr. 0,7542 di sostanza seccati spontaneamente all'aria ed a peso costante perdettero a 100⁰ gr. 0,1048.

Da cui in 100 parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{16}H_{12}NO_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$
$H_2O =$	13,74	13,89	14,15

All'analisi:

Gr. 0,3050 di sale sodico seccato a 100⁰ ed a peso costante diedero gr. 0,0810 di SO_4Na_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}NO_2 . Na$
Na =	8,59	8,42

Questo sale è molto solubile nell' acqua; la sua soluzione se concentrata è giallo-chiara, se molto diluita dà una bella fluorescenza azzurra; è poco solubile nell'alcool assoluto, si scioglie all' incontro nell'alcool diluito dal quale cristallizza facilmente in aghi lunghi sottili e raggruppati di color giallo chiaro, è insolubile nell' etere e nel benzolo; si decompone verso i 260⁰ senza fondere.

Una soluzione acquosa del sale sodico trattata con cloruro mercurico dà un precipitato giallo-fioccoso solubile a caldo; con nitrato mercuroso dà un precipitato giallo solubile in eccesso, con nitrato d' argento dà un precipitato giallo solubile; con cloruro di bario non dà precipitato; con solfato di rame dà un precipitato verdognolo; con acido picrico dà un precipitato giallo solubile a caldo che col raffreddamento s[illegible].

L' acido [illegible] libero decomponendo una soluzione acquosa del sale sodico mediante l'acido car-

bonico, dal quale viene precipitato completamente sotto forma di una polvere cristallina giallognola che osservata al microscopio si presenta formata di minutissimi aghi. Fu raccolto su filtro, lavato con alcool ed acqua bollente ed analizzato :

I. gr. 0,1232 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0620 di H_2O e gr. 0,3448 di CO_2.

II. gr. 0,1772 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0904 di H_2O e gr. 0,4[illegible] di CO_2.

III. gr. 0,1756 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero gr. 0,0870 di H_2O e gr. 0,4902 di CO_2.

IV. gr. 0,3016 di acido seccato nel vuoto sul cloruro di calcio diedero cc. 15 di azoto alla temperatura di 25° ed alla pressione di 763 mm

E su 100 parti :

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{13}NO_2$
C=	76,32	76,46	76,13	—	76, 49
H=	5,58	5,56	5,59	—	5,18
N=	—	—	—	5,56	5,57

Quest'acido è insolubile nell'acqua tanto a freddo che a caldo, nell'alcool è insolubile a freddo e quasi insolubile a caldo; è insolubile nel benzolo, nell'etere e nel cloroformio. Non fonde nemmeno a 300°. È solubile negli acidi diluiti anche deboli e negli alcali diluiti; le soluzioni acide possiedono fluorescenza verde, quelle alcaline molto diluite danno fluorescenza azzurra.

Il sale d'argento $C_{16}H_{12}NO_2Ag$ fu preparato da una soluzione acquosa del sale sodico aggiungendo dapprima alcune goccie di soluzione di nitrato d'argento, filtrando la soluzione e precipitando poi interamente con nitrato d'argento; si deposita in fiocchi di color giallo-chiaro. Il precipitato venne lavato con acqua calda, dove è poco solubile.

All'analisi :

Gr. 0,2632 di sale d'argento seccato nel vuoto diedero per calcinazione gr. 0,07[illegible] di argento.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{12}NO_2Ag$
Ag=	30,09	30,10

Il cloridrato $C_{16}H_{13}NO_2 . HCl$, fu preparato da una soluzione concentrata del sale sodico per l'aggiunta di acido cloridrico e fu ricristallizzato dall'alcool.

All'analisi :

Gr. 0,2018 di sostanza seccata nel vuoto sul cloruro di calcio e bruciati secondo il metodo di Carius diedero gr. 0,0950 di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{13}NO_2 . HCl$
Cl =	11,64	12,34

Il cloridrato è giallo ; i cristalli sono abbastanza grandi, ma non misurabili; a 240° imbruniscono e fondono a 268° con decomposizione.

Il cloroplatinato $(C_{16}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$ si ottiene tanto da una soluzione acquosa che da una alcoolica per l' aggiunta di cloruro platinico.

Si precipita in cristalli microscopici giallo-aranciati : a 259° si decompone. Il cloroplatinato probabilmente contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione che perde a 115-120°, come sembra lo dimostrino le seguenti analisi, e che non ho potuto determinare direttamente.

I. gr. 0,1418 di sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico diedero gr. 0,0288 di platino.

II. gr. 0,2026 di sostanza seccata nel vuoto sull' acido solforico diedero gr. 0,0416 di platino.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_{16}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt =	20,37	20,53	21,29

Gr. 0,1032 di sostanza seccata a 120° sino a peso costante diedero gr. 0,0214 di platino.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{16}H_{13}NO_2 . HCl)_2PtCl_4$
Pt =	20,73	20,88

Padova. Istituto chimico dell'Università. Maggio 1892.

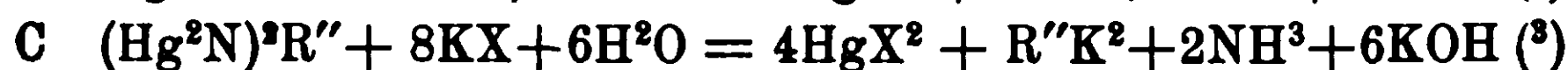
Azione del joduro di potassio e dell'iposolfito di sodio sopra i sali di mercurioammonio;

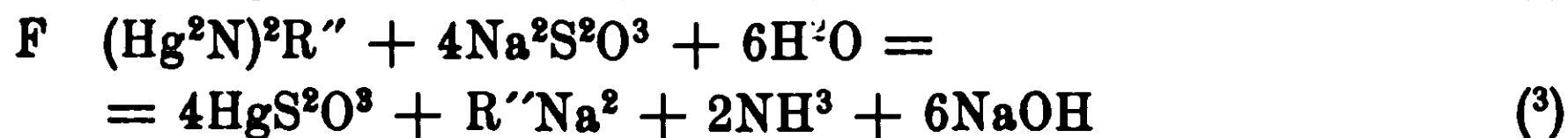
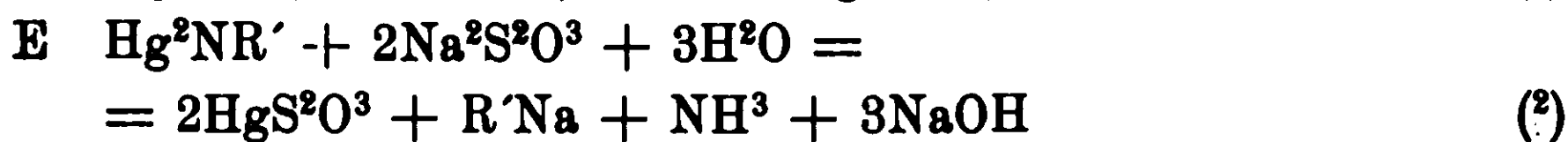
di E. BALESTRA.

(*Giunta il 26 agosto 1892*).

Il joduro di potassio e l' iposolfito di sodio sciolgono i sali di mercurioammonio svolgendo ammoniaca e producendo contemporaneamente potassa o soda caustica.

Dalle esperienze che ho fatto sopra diversi sali di mercurioammonio, risulta che il joduro di potassio agisce secondo le equazioni generali seguenti :

A $Hg^2NX + 3KX + 3H^2O = 2HgX^2 + NH^3 + 3KOH$ (1)
B $Hg^2NR' + 4KX + 3H^2O = 2HgX^2 + KR' + NH^3 + 3KOH$ (2)
C $(Hg^2N)^2R'' + 8KX + 6H^2O = 4HgX^2 + R''K^2 + 2NH^3 + 6KOH$ (3)

Coll'iposolfito di sodio le reazioni hanno luogo secondo le equazioni :

D $Hg^2NX + 2Na^2S^2O^3 + 3H^2O = 2HgS^2O^3 + NaX + NH^3 + 3NaOH$ (1)
E $Hg^2NR' + 2Na^2S^2O^3 + 3H^2O =$
$= 2HgS^2O^3 + R'Na + NH^3 + 3NaOH$ (2)
F $(Hg^2N)^2R'' + 4Na^2S^2O^3 + 6H^2O =$
$= 4HgS^2O^3 + R''Na^2 + 2NH^3 + 6NaOH$ (3)

Quando si esperimenti con sali doppi di mercurioammonio e di ammonio, la quantità di potassa o soda caustica che si rende libera è naturalmente proporzionale alla quantità di sale ammoniacale laterale.

Esperienze col joduro di potassio.

Queste esperienze vennero eseguite distillando la sostanza con uno sciolto di joduro al 10 % e raccogliendo l' ammoniaca pro-

(1) $X = Cl—Br—J$.
(2) $R' = NO^3$, ecc.
(3) $R'' = SO^4—CO^3$, ecc.

dottasi in un volume esattemente misurato di acido ossalico normale: finita l'operazione si determinava la quantità di acido ossalico neutralizzato mediante la soda caustica normale, adoperando come indicatore il tornasole. Nel liquido rimasto dopo la distillazione si determina la potassa caustica mediante l'acido solfororico normale, adoperando come indicatore la fenolftaleina.

I. gr. 1,38 di joduro di mercurioammonio distillati con KJ diedero gr. 0,034 di NH^3 e gr. 0,3472 di KOH.

II. gr. 0,957 di joduro di mercurioammonio distillati con KJ diedero gr. 0,0289 di NH^3 e gr. 0,2856 di KOH.

III. gr. 0,6926 di joduro di mercurioammonio distillati con KJ diedero gr. 0,0209 di NH^3 e gr. 0,2072 di KOH.

Cioè per cento di sostanza :

	I.	II.	III.
NH^3	2,98	3,09	3,01
KOH	30,51	29,84	29,91

Seoondo l'equazione :

$$Hg^2NJ + 3KJ + 3H^2O = 2HgJ^2 + NH^3 + 3KOH$$

si calcola di ottenere 3,04 $^0/_0$ di ammoniaca, 30,51 $^0/_0$ di potassa caustica.

IV. gr. 1,0791 di bromuro di mercurioammonio diedero gr. 0,3485 di NH^3 e gr. 0,3696 di KOH.

V. gr. 1,2087 di bromuro di mercurioammonio diedero gr, 0,3995 di NH^3 e gr. 0,4088 di KOH.

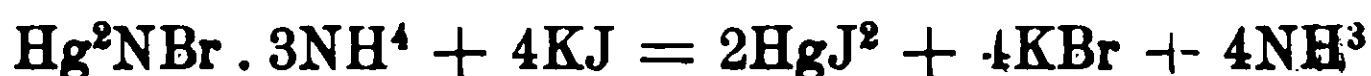
Cioè per cento di composto :

	IV.	V.
NH^3	3,23	3,31
KOH	34,25	33,82

Secondo l'equazione A si calcola ottenere 3,44 $^0/_0$ di ammoniaca e 34,01 $^0/_0$ di potassa caustica.

VI. gr. 0,4871 del composto $Hg^2NBr.3NH^4Br$ fornirono gr. 0,0408 di NH^3 corrispondenti a 8,38 $^0/_0$ di sostanza.

Per l'equazione

$$Hg^2NBr \cdot 3NH^4 + 4KJ = 2HgJ^2 + 4KBr + 4NH^3$$

si calcola di ottenere 8,60 % di ammoniaca.

VII. gr. 1,3948 di cloruro di mercurioammonio diedero gr. 0,0476 di NH^3 e gr. 0,504 di KOH.

VIII. gr. 1,6414 di cloruro di mercurioammonio diedero gr. 0,0527 di NH^3 e gr. 0,588 di KOH.

Cioè per cento di sostanza ;

	VII.	VIII.
NH^3	3,41	3,27
KOH	36,13	35,82

Il calcolato per l'equazione

$$Hg^2NCl \cdot H^2O + 4KJ + 2H^2O = 2HgJ^2 + KCl + NH^3 + 3KOH$$

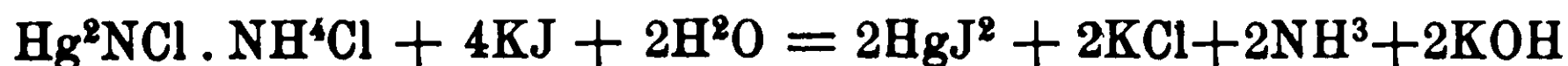
è 3,64 % di ammoniaca, 35,94 % di potassa caustica.

IX. gr. 0,6639 di precipitato bianco infusibile ($Hg^2NCl \cdot NH^4Cl$) diedero gr. 0,0459 di NH^3 e 0,1484 di KOH.

Cioè per cento di sostanza :

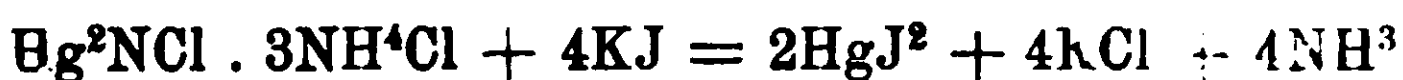
	IX.
NH^3	6,91
KOH	22,35

per l'equazione

$$Hg^2NCl \cdot NH^4Cl + 4KJ + 2H^2O = 2HgJ^2 + 2KCl + 2NH^3 + 2KOH$$

si calcola 6,76 % di NH^3, 22,27 % di KOH.

X. gr. 0,7634 di precipitato bianco fusibile ($Hg^2NCl \cdot 3NH^4Cl$), diedero gr. 0,08585 di NH^3, corrispondenti a 11,24 % di sostanza.

Il calcolato per l'equazione

$$Hg^2NCl \,.\, 3NH^4Cl + 4KJ = 2HgJ^2 + 4KCl + 4NH^3$$

è 11,15 %.

XI. gr. 1,3235 di nitrato di mercurioammonio ($Hg^2N \,.\, NO^3$) diedero gr. 0,04845 di NH^3 e gr. 0,4648 di KOH.

XII. gr. 0,9493 di nitrato di mercurioammonio ($Hg^2N \,.\, NO^3$) diedero gr. 0,034 di NH^3 e gr. 0,336 di KOH.

Cioè per cento di sostanza:

	XI.	XII.
NH^3	3,65	3,58
KOH	35,12	35,39

Secondo l'equazione B si calcola 3,57 % di NH^3 e 35,29 % di KOH.

XIII. gr. 0,6432 di solfato di mercurioammonio [$(Hg^2N)^2SO^4 \,.\, 2H^2O$] diedero gr. 0,0221 di NH^3 e gr. 0,2268 di KOH.

Ovvero per cento di sostanza:

	XIII.
NH^3	3,44
KOH	35,26

Secondo l'equazione C si calcola 3,54 % di NH^3 e 35,00 % di KOH.

Esperienze coll'iposolfito di sodio.

Queste esperienze furono eseguite alla temperatura ordinaria fuori dell'azione della luce.

Il sale di mercurioammonio veniva disposto entro capsula di porcellana insieme ad un eccesso di uno sciolto di iposolfito al 20 %. Questa capsula veniva disposta sotto campana insieme ad altro recipiente contenente un volume esattamente misurato di acido ossalico normale.

Si determinava la quantità di acido ossalico neutralizzato e la quantità di soda caustica prodottasi operando come fu detto pel joduro di potassio.

Operando con piccole quantità di sostanza le reazioni si compiono con sollecitudine e la soluzione contenente iposolfito mercurico si presenta limpida, scolorita o leggermente colorata in giallo. Quando invece la reazione procede a lungo, accade che si separa una piccola quantità di solfuro di mercurio. In questo caso conviene filtrare il liquido ripetutamente fino ad averlo perfettamente limpido.

XIV. gr. 0,9698 di cloruro di mercurioammonio diedero gr. 0,034 di NH^3 e gr. 0,244 di NaOH.

XV. gr. 0,6963 di cloruro di mercurioammonio diedero gr. 0,0238 di NH^3 e gr. 0,178 di NaOH.

Cioè per cento di sostanza :

	XIV.	XV.
NH^3	3,51	3,42
NaOH	25,16	25,56

Per l'equazione :

$$Hg^2NCl + 2Na^2S^2O^3 + 3H^2O = 2HgS^2O^3 + NaCl + NH^3 + 3NaOH$$

si calcola 3,64 % di NH^3 e 25,67 % di NaOH.

XVI. gr. 0,6959 di bromuro di mercurioammonio (Hg^2NBr) fornirono gr. 0,0238 di NH^3 e gr. 0,168 di NaOB..

XVH. gr. 0,7612 di bromuro di mercurioammonio (Hg^2NBr) diedero gr. 0,0238 di NH^3 e gr. 0,19 di NaOH.

Cioè per cento di sostanza :

	XVI.	XVII.
NH^3	3,42	3,13
NaOH	24,14	24,96

Il calcolato secondo l' equazione D sarebbe 3,44 % di NH^3 e 24,29 % di NaOH.

XVIII. gr. 0,4206 di joduro di mercurioammonio ($Hg^2NJ . H^2O$), diedero gr. 0,01445 di NH^3 e gr. 0,88 di NaOH.

XIX. gr. 0,4797 di joduro di mercurioammonio ($Hg^2NJ . H^2O$), diedero gr. 0,017 di NH^3 e gr. 0,104 di NaOH.
Cioè per cento di sostanza :

	XVIII.	XIX.
NH^3	3,43	3,52
NaOH	20,92	21,68

Il calcolato secondo l'equazione D è 3,04 di ammoniaca e 21,46 di soda caustica.

XX. gr. 0,5176 di nitrato di mercurioammonio ($Hg^2N.NO^3$) diedero gr. 0,01615 di NH^3 e gr. 0,132 di NaOH.

XXI. gr. 0,8044 di nitrato di mercurioammonio ($Hg^2N.NO^3$) diedero gr. 0,0272 di NH^3 e gr. 0,2048 di NaOH.

XXII. gr. 0,8872 di nitrato di mercurioammonio ($Hg^2N.NO^3$) diedero gr. 0,03145 di NH^3 e gr. 0,22 di NaOH.
Cioè per cento di sostanza :

	XX.	XXI.	XXII.
NH^3	3,12	3,38	3,55
NaOH	25,50	25,21	24,68

Il calcolato è per l'ammoniaca 3,57 $^0/_0$, di soda caustica 25,21 $^0/_0$.

XXIII. gr. 1,2349 di solfato di mercurioammonio $(Hg^2N)^2SO^4.2H^2O$ diedero gr. 0,04335 di NH^3 e gr. 0,304 di NaOH.
Cioè per cento di sostanza :

	XXIII.
NH^3	3,59
NaOH	24,70

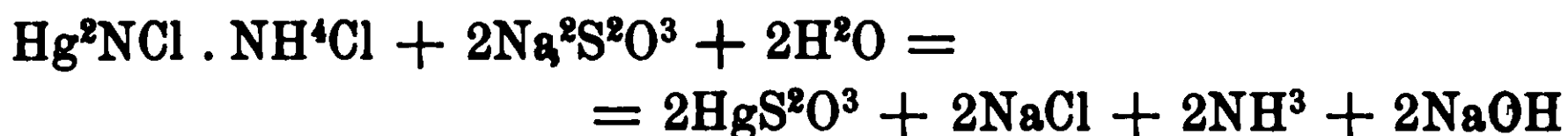
Il calcolato sarebbe : 3,54 $^0/_0$ di ammoniaca, 25 $^0/_0$ di soda caustica.

XXIV. gr 0,7209 di precipitato bianco infusibile ($Hg^2NCl.NH^4Cl$) diedero gr. 0,04[illegible] di NH^3 e gr. 0,114 di NaOH.

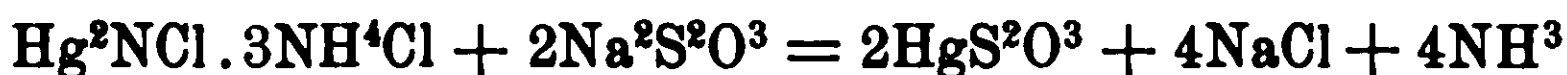
Cioè per cento di sostanza:

NH^3	6,60
NaOH	15,84

Per l'equazione:

$$Hg^2NCl \, . \, NH^4Cl + 2Na^2S^2O^3 + 2H^2O =$$
$$= 2HgS^2O^3 + 2NaCl + 2NH^3 + 2NaOH$$

si calcola: 6,76 $^0/_0$ di ammoniaca e 15,90 $^0/_0$ di soda caustica.

XXV. gr. 0,7118 di precipitato bianco fusibile ($Hg^2NCl \, . \, 3NH^4Cl$) diedero gr. 0,0765 di NH^3,
corrispondenti a 10,75 $^0/_0$ di sostanza.
Per l'equazione:

$$Hg^2NCl \, . \, 3NH^4Cl + 2Na^2S^2O^3 = 2HgS^2O^3 + 4NaCl + 4NH^3$$

si calcola 11,75 di ammoniaca.

XXVI. gr. 0,8067 del composto $Hg^2NBr \, . \, 3NH^4Br$ diedero gr. 0,068 di NH^3, corrispondenti all'8,43 per cento di sostanza.
Il calcolato è invece 8,63 $^0/_0$.

Parma. R. Università, luglio 1892.

Nuovi sali di mercurioammonio;

di E. BALESTRA.

(*Giunta il 26 agosto 1892*).

Acetato di mercurioammonio.

L'ossido giallo di mercurio tenuto in digestione nell'acetato di ammonio si scioglie in parte e in parte si trasforma in una polvere bianca la quale lavata e seccata all'aria assume un leggero coloramento giallo.

Questa polvere è insolubile nell' acqua e nell' alcool; si scioglie nell'acido cloridrico, nell'acetato di ammonio; alla luce imbrunisce.

All'analisi diede i numeri seguenti :

I. gr. 1,0725 di sostanza stemperati in acqua e decomposti mediante H^2S diedero gr. 1,05 di HgS.

II. gr. 0,7742 di sostanza diedero gr. 0,758 di HgS.

III. gr. 0,5427 di " " gr. 0,532 di HgS.

IV. gr. 0,7132 di " " gr. 0,699 di HgS.

V. gr. 1,1403 di " distillati con Na^2S diedero gr. 0,0391 di NH^3.

VI. gr. 0,7921 di " " con Na^2S diedero gr. 0,0272 di NH^3.

VII. gr. 0,8131 di " " con Na^2S diedero gr. 0,0289 di NH^3.

VIII. gr. 0,375 di sostanza fornirono gr. 0,0739 di CO^2 e gr. 0,0266 di H^2O.

IX. gr. 0,4666 di sostanza fornirono gr. 0,0735 di CO^2 e gr. 0,0304 di H^2O.

Cioè per cento di sostanza :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Hg	84,40	84,40	84,51	84,49	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	—	—	5,37	4,51
H	—	—	—	—	—	—	—	0,79	0,72
Az	—	—	—	—	2,82	2,83	2,93	—	—

Questi numeri corrispondono abbastanza bene per la formola dell'acetato di mercurioammonio $Hg^2Az \, . \, C^2H^3O^2$; per la quale si calcola :

Hg	%	84,57
C	"	5,07
H	"	0,63
Az	"	2,96

Acetato di mercurioammonio e d'ammonio

$Hg^2N \, . \, C^2H^3O^2 \, . \, 3C^2H^3NH^4O^2 \, . \, H^2O.$

Trattando una soluzione di acetato di mercurio con ammoniaca

fino a debole alcalinità si ha un leggerro intorbidamento che si può eliminare per mezzo di ripetute filtrazioni.

Il liquido limpido abbandonato sopra l' acido solforico depone gran copia di cristalli prismatici, scoloriti, deliquescenti, solubili in poca acqua senza decomposizione.

Impiegando molto solvente si separa dell' acetato di mercurio-ammonio.

Identico a questo prodotto si è il composto che si ottiene saturando di ossido giallo di mercurio una soluzione concentrata di acetato di ammonio; cioè aggiungendo di quell'ossido fino a tanto che se ne discioglie; ed abbandonando poi sopra l'acido solforico.

Risultato dell'analisi:

X. gr. 0,8118 sciolti in acqua e trattati con H^2S diedero gr. 0,5142 di HgS.
XI. gr. 0,5859 diedero gr. 0,3758 di HgS.
XII. gr. 0,5778 „ gr. 0,3692 di HgS.
XIII. gr. 0,7569 „ gr. 0,4852 di HgS.
XIV. gr. 0,9118 „ gr. 0,5859 di HgS.
XV. gr. 0,6632 „ gr. 0,3174 di CO^2 e gr. 0,2283 di H^2O.
XVI. gr. 0,5215 „ gr. 0,2534 di CO^2 e gr. 0,184 di H^2O.
XVII. gr. 0,8010 distillati con Na^2S fornirono gr. 0,07735 di NH^3.
XVIII. gr. 0,533 „ „ Na^2S „ gr. 0,051 di NH^3.
XIX. gr. 0,656 „ „ Na^2S „ gr. 0,0629 di NH^3.
XX. gr. 0,328 „ „ KJ „ gr. 0,0306 di NH^3.

Cioè per cento di sostanza:

	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.
Hg	54,60	55,29	55,08	55,26	55,39	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	—	13,05	13,25	—	—	—	—
H	—	—	—	—	—	3,83	3,92	—	—	—	—
Az	—	—	—	—	—	—	—	7,95	7,88	7,89	7,68

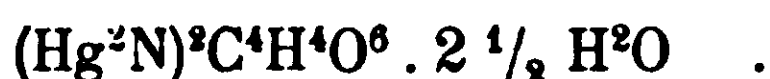
I numeri trovati corrispondono abbastanza bene alla formola

$$Hg^2N . C^2H^3O^2 . 3C^2H^3NH^4O^2 . H^2O \quad ;$$

per la quale si calcola:

Hg	%	55,40
C	„	13,30
H	„	3,59
Az	„	7,76

Tartrato di mercurioammonio

$(Hg^2N)^2C^4H^4O^6 . 2\ ^1/_2\ H^2O$.

Questo sale fu preparato sciogliendo il tartrato di mercurio nell'ammoniaca, ed abbandonando poi il liquido sopra l'acido solforico. Si depose in forma di massa mammellonare, scolorita che fu raccolta ed asciugata fra carta. È un prodotto molto alterabile per opera della luce, solubile nell'acido cloridrico e nel joduro di potassio, nell'iposolfito di sodio, nell' acetato e nel tartrato d'ammonio, insolubile nell'acqua.

Fu preparato anche saturando di ossido giallo di mercurio uno sciolto di tartrato d'ammonio leggermente ammoniacale, ed abbandonando il liquido sopra l'acido solforico.

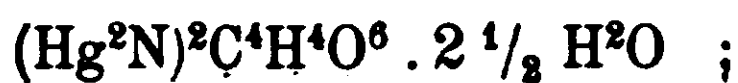
Risultati dell'analisi :

XXI. gr. 1,2163 stemperati in acqua e assoggettati ad una corrente di H^2S diedero gr. 1,1061 di HgS.
XXII. gr. 0,5606 di sostanza diedero gr. 0,5094 di HgS.
XXIII. gr. 0,7413 „ „ „ gr. 0,679 di HgS.
XXIV. gr. 0,7218 „ „ „ gr. 0,6609 di HgS.
XXV. gr. 0,4469 „ „ „ gr. 0,0846 di CO^2 e gr 0,0402 di H^2O.
XXVI. gr. 0,3089 di „ „ gr. 0,0542 di CO^2 e gr. 0,0255 di H^2O.
XXVII. gr. 0,2729 diedero gr. 0,0491 di CO^2 e gr. 0,0279 di H^2O.
XXVIII. gr. 0,8233 distillati con Na^2S fornirono gr. 0,0123 di NH^3.
XXIX. gr. 0,5499 distillati con Na^2S fornirono gr. 0,01955 di NH^3.
XXX. gr. 0,6929 trattati con NH^4Br fornirono gr. 0,09044 di NH^3.
$^1/_4$ azoto = gr. 0,01862.

Cioè per cento di sostanza :

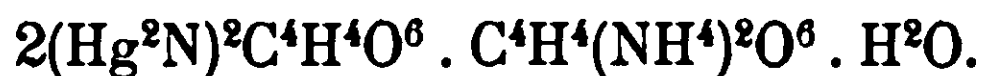
	XXI.	XXII.	XXIII.	XXIV.	XXV.	XXVI.	XXVII.	XXVIII.	XXIX.	XXX.
Hg	78,40	78,33	78,96	78,93	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	5,14	4,79	4,97	—	—	—
H	—	—	—	—	1,00	0,91	1,13	—	—	—
Az	—	—	—	—	—	—	—	2,98	2,94	2,69

Questi numeri corrispondono abbastanza bene alla formola

$$(Hg^2N)^2C^4H^4O^6 . 2\ ^1/_2\ H^2O\ ;$$

per la quale si calcola:

Hg	%	78,35
C	"	4,70
H	"	0,88
Az	"	2,74

Tartrato di mercurioammonio e d'ammonio

$2(Hg^2N)^2C^4H^4O^6 . C^4H^4(NH^4)^2O^6 . H^2O.$

Trattando con acqua la soluzione di ossido giallo di mercurio nel tartrato d'ammonio si ottiene un precipitato bianco amorfo alterabile alla luce, molto simile al tartrato di mercurioammonio nel suo comportamento chimico.

Questo prodotto seccato all'aria diede all'analisi i numeri seguenti:

XXXI. gr 0,4882 stemperati nell'acqua e assoggettati a corrente di H^2S diedero gr. 0,4168 di HgS.

XXXII. gr. 0,8643 diedero gr. 0,7455 di HgS.

XXXIII. gr. 0,3276 distillati con Na^2S fornirono gr. 0,01275 di NH^3.

XXXIV. gr. 0,3248 trattati con NH^4Br fornirono gr. 0,0408 di NH^3, $^1/_4$ azoto = gr. 0,0084.

XXXV. gr. 0,379 di sostanza diedero gr. 0,0892 di CO^2 e gr. 0,0418 di H^2O.

Cioè per cento di sostanza:

	XXXI.	XXXII.	XXXIII.	XXXIV.	XXXV.
Hg	73,60	74,36	—	—	—
C	—	—	—	—	6,42
H	—	—	—	—	1,23
Az (totale)	—	—	3,21	—	—
Az (mercurioammonico)	—	—	—	2,59	—

Questi cifre corrispondono abbastanza bene per la formola

$Ig^2N)^2C^4H^4O^6 . C^4H^4(NH^4)^2O^6 . H^2O$;

per la quale si calcola :

Hg	%	74,28
C	"	1,02
H	"	6,68
Az (totale)	"	3,89
Az (mercurioammonico)	"	2,60

Salicilato di mercurioammonio e d'ammonio.

L'ossido giallo di mercurio si scioglie nel salicilato di ammonio sviluppando piccola quantità di ammoniaca.

Il liquido, lasciato a sè, depone un composto cristallizzato in prismi opachi i quali si scompongono per opera dell'acqua. Si sciolgono nell'acetato di ammonio, nel tartrato e bromuro d'ammonio, nell'acido cloridrico, nel joduro di potassio ecc.

Raccolti e seccati all'aria diedero all'analisi i numeri seguenti :

XXXVI. gr. 0,9474 stemperati in acqua e sottoposti all'azione di H^2S diedero gr. 0,4726 di HgS.

XXXVII. gr. 0,5673 diedero gr. 0,2825 di HgS.

XXXVIII. gr. 0,4263 diedero gr. 0,4855 di CO^2 e gr. 0,1077 di H^2O.

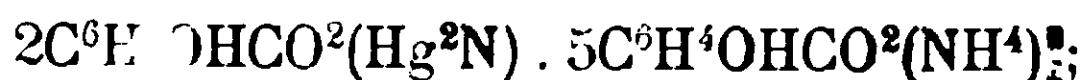
XXXIX. gr. 0,6270 distillati con Na^2S fornirono gr. 0,0391 di NH^3.

XXXX. gr. 0,4627 trattati con soluzione concentrata di NH^4Br diedero gr. 0,0323 di NH^3, $^1/_4$ azoto = gr. 0,00665.

Cioè per cento di sostanza :

	XXXVI.	XXXVII.	XXXVIII.	XXXIX.	XXXX.
Hg	43,03	42,94	—	—	—
C	—	—	31,06	—	—
H	—	—	2,81	—	—
Az (totale)	—	—	—	5,14	—
Az (mercurioammonico)	—	—	—	—	1,44

Questi numeri corrispondono abbastanza bene per la formola

$$2C^6H^4OHCO^2(Hg^2N) . 5C^6H^4OHCO^2(NH^4);$$

per la quale si calcola:

Hg	%	42,62
C	"	31,33
H	"	2,93
Az (totale)	"	5,22
Az (mercurioammonico)	"	1,49

Parma. R. Università. Luglio 1891.

Nuove ricerche sul carbazol;

di G. MAZZARA e A. LEONARDI.

(*Giunta il 12 settembre 1892*).

Sull' azione del bromo sopra il benzoilcarbazol.

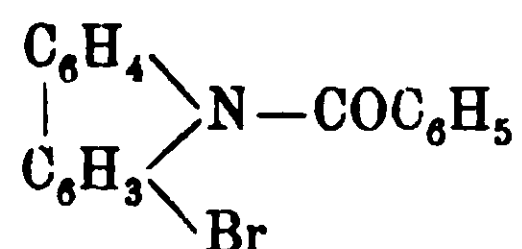
Facendo seguito alla nostra memoria sull'amidocarbazol ed alcuni suoi derivati, vedi Gazz. chim. Vol. **21**, p. 380, diamo ora i risultati che abbiamo fin quì ottenuti sottoponendo il carbazol all'azione di altri reagenti, nell'intento di potere meglio chiarire la struttura dei suoi prodotti di sostituzione.

È noto che Graebe [1], facendo agire il cloro sopra il carbazol sospeso nell'acido acetico glaciale, non ottenne un derivato monosostituito, ma bensì uno trisostituito, fus. a 180°, ed uno esasostituito, fus. a 225° con decomposizione. Egli ha pure descritto l'ortoclorocarbazol, cui ottenne, a mezzo del pentacloruro di antimonio, dall' esaclorocarbazolo. — Ciamician e Silber [2], facendo agire il bromo sul carbazol sciolto nel solfuro di carbonio, ottennero dei prodotti grigio-azzurri che male si prestavano alla purificazione; però, impiegando l'acetilcarbazol, essi ebbero un bromoderivato fus. a 128°, dal quale passarono, per saponificazione, ad un bromocarbazol fus. a 199°.

(1) Annalen **202**, 27.
(2) Gazz. chim. vol. **12**, p. 276.

Le esperienze quì sotto descritte sono state intraprese in special modo nell'intento di constatare se per l'azione del bromo sul benzoilcarbazol in soluzione acetica si formasse un bromobenzoilcarbazol, che mercè la saponificazione desse un bromocarbazol identico a quello dei citati autori.

Benzoilbromocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \diagdown \\ | \qquad\quad N-COC_6H_5 \\ C_6H_3 \diagup \\ \qquad\quad \diagdown Br \end{array}$$

Gr. 10 di benzoilcarbazol, sciolti in gr. 60 di acido acetico glaciale, si trattarono a freddo e a poco a poco con gr. 6 di bromo, sciolto pure in gr. 20 di acido acetico. Dopo ventiquattro ore di riposo si è osservato un deposito di cristalli, i quali raccolti ed asciugati, vennero cristallizzati varie volte dall'acido acetico e poi frazionatamente dall' alcool; il quale lasciò così indisciolta una piccola quantità di sostanza fus. a 214-215, che, come vedremo più innanzi, è benzoilbibromocarbazol. Dalla soluzione alcoolica si depongono col raffreddamento dei fascetti di piccoli aghi incolori, se isolàti, di colore bianco con leggera tendenza al giallo, se in massa. — Dall' acido acetico questa sostanza si depone in piccolissimi prismi trasparenti, dall' etere di petrolio in tavolette bianche raggruppate, dal benzol, in cui essa è solubilissima, si separa in prismi monoclini abbastanza grossi, trasparenti e con leggera nuance gialla. Fonde a 124-125^0 (temp. corr.).

Il benzoilbromocarbazol è pure molto solubile nel cloroformio, nel toluene e nel solfuro di carbonio.

La soluzione acetica, da cui si era deposta la suddescritta sostanza, precipitata con acqua, diede una massa pastosa da principio, ma che si solidificò col tempo; questa, cristallizzata varie volte da poco acido acetico e poi dall' alcool, fornì una nuova quantità di sostanza fus. a 124-125^0, oltre una piccola quantità di un olio denso, giallo, il quale, in parte almeno, si è solidificato dopo lungo tempo dando una nuova quantità di benzoilbromocarbazol.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

Gr. 0,3159 di sostanza, disseccata a 100°, diedero gr. 0,1722 di BrAg.

E per cento:

	trovato	calcolato per ($C_{17}H_{11}NOBr$)
Br	23,20	22,86

Il benzoilbromocarbazol, saponificato con potassa alcoolica 5 % ha dato un bromocarbazol, che, anche dopo moltissime cristallizzazioni, conserva una elegantissima colorazione rosea, cui esso perde solo quando venga decolorato con carbone animale. Questo bromocarbazol, fus. a 199°, è identico a quello ottenuto da Ciamician e Silber, come lo conferma l'acetilderivato fus. a 128°, che noi abbiamo preparato riscaldando, in tubo chiuso e per 6-8 ore a 220-240°, il bromocarbazol con un eccesso di anidride acetica [1].

[1] Non tanto per pregio dell'opera quanto per le gravi fatiche a cui ci siamo sobbarcati, crediamo conveniente comunicare:

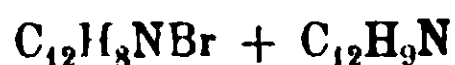
I. che facendo agire il bromo sulle soluzioni acetiche di benzoilcarbazol riscaldate a 70° si ottiene ancora bromo- e bibromobenzoilcarbazol e insieme una grande quantità di sostanze resinose;

II. che, facendo agire il bromo sulle soluzioni acetiche di carbazol o de' suoi eteri, acetilico e benzoilico, a temperature più elevate (100-115°), si ha oltre a sostanze resinose, invece dei corrispondenti bromoderivati, una sostanza che dai diversi solventi (alcool, acido acetico, benzol, ligroino) si separa sotto forma di pagliette trasparenti, incolore, fus. a 193-195°.

Essa all'analisi ha dato i seguenti risultati:

	I.	II.	III.	IV.
C	69,75	—	—	—
H	4,48	—	—	—
Br	—	19,30	20,20	19,69

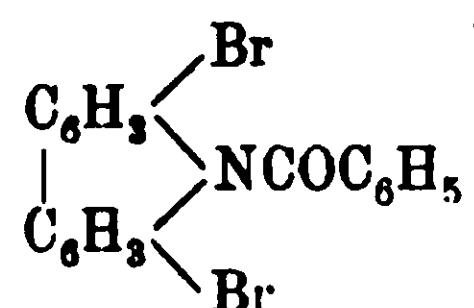
i quali ci portano alla formola

$$C_{12}H_8NBr + C_{12}H_9N$$

che richiede su cento parti:

C	69,74
H	4,11
Br	19,37

Però questa sostanza, trattata con anidride acetica e con acido picrico si è comportata come un semplice miscuglio di bromocarbazol e di carbazol, e non come un vero composto.

Benzoilbibromocarbazol

$$\begin{matrix} C_6H_3 \diagdown^{Br} \\ | \quad\quad > NCOC_6H_5 \\ C_6H_3 \diagup_{Br} \end{matrix}$$

Questo composto, che, come già abbiamo detto, si ottiene come prodotto secondario nella preparazione del monobromobenzoilcarbazol, l'abbiamo direttamente preparato col seguente processo :— Si versano, a poco a poco e a freddo, gr. 12 di bromo (2 m.) sciolto in gr. 30 di acido acetico sopra gr. 10 (1 m.) di benzoilcarbazol, pure sciolto in gr. 60 di acido acetico. Il tutto si lascia a sè per ventiquattro ore; si depone così una massa cristallina biancastra, la quale, raccolta su filtro, spremuta e poscia lavata con alcool bollente per asportare un po' di monobromobenzoilcarbazol formatosi, venne cristallizzata varie volte dall'acido acetico e poi dal benzol. Si ottiene così una sostanza fus. a 215-216° (temp. corr.), la quale, quando si è separata dal benzol, si presenta in piccoli prismi raggruppati, lucenti, trasparenti ed incolori, se isolati, bianchi ed opachi, se in massa; quando si è separata dall'acido acetico essa si presenta in minutissimi aghi lucenti incolori.

Questa sostanza è pure solubile nel cloroformio e nel toluene, poco solubile nell'etere di petrolio e meno ancora nell'alcool.

La soluzione primitiva acetica, da cui si è separato il benzoilbibromocarbazol, con aggiunta di acqua diede una sostanza pastosa, che fu riconosciuta essere benzoilbibromocarbazol mescolato a monobromoderivato ed a sostanze resinose.

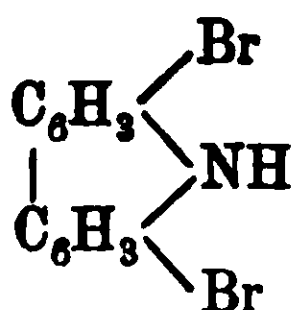
All'analisi si ebbero i seguenti numeri :

Gr. 0,4585 di sostanza, disseccata a 100° e poi nel vuoto sull'acido solforico, diedero gr. 0,3964 di AgBr.

Vale a dire in rapporti centesimali :

	trovato	calcolato per ($C_{17}H_{11}NOBr_2$)
Br	36,83	37,28

Bibromocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_3\langle^{Br} \\ \;|\qquad\rangle NH \\ C_6H_3\langle_{Br} \end{array}$$

Il benzoilbibromocarbazol venne saponificato riscaldandolo con potassa alcoolica, per un'ora circa, in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere e si precipitò con molta acqua la soluzione alcoolica. Il prodotto, raccolto, lavato ed asciugato, si cristallizzò varie volte dall' alcool, da cui si è separato in piccoli prismi duri, bianchi, e poi dal benzol, dal quale si è deposto in tavolette costituite di tanti piccoli prismi riuniti, trasparenti, incolori e di lucentezza vitrea. — L'acido acetico lo depone in piccoli prismi raggruppati incolori.

Il bibromocarbazol fonde a 212-213^0 (temp. corr.).

L'analisi ha fornito i seguenti risultati:

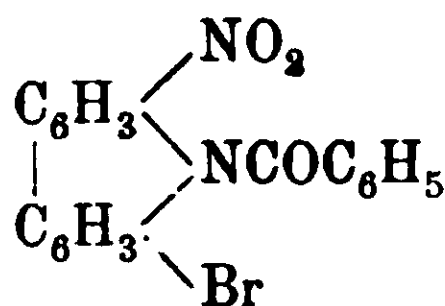
Gr. 0,3721 di sostanza, essiccata 100^0, e poi nel vuoto sull' acido solforico, hanno dato gr. 0,3497 di AgBr.

Vale a dire per cento:

	trovato	calcotato
Br	48,57	49,23

Azione dell'acido nitrico sul benzoilbromocarbazol.

Benzoilnitrobromocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_3\langle^{NO_2} \\ \;|\qquad\rangle NCOC_6H_5 \\ C_6H_3\langle_{Br} \end{array}$$

Gr. 10 di benzoilbromocarbazol, sciolto in gr. 80 di acido acetico glaciale, vennero trattati con gr. 16 di acido nitrico 1,46. — Sottoponendo al riscaldamento col bagno-maria il miscuglio, che alla temperatura ordinaria anche dopo un certo tempo non dà indizio di reazione, si osserva che esso dapprima assume una co-

lorazione rosso-intensa, e, quando raggiunge la temperatura di 80-90°, abbandona rapidamente una sostanza cristallina voluminosa di colore giallo, mentre esso rimane colorato in rosso-sbiadito. — Il prodotto, raccolto su filtro, lavato ed asciugato, si purificò cristallizzandolo varie volte dall'acido acetico bollente e dal benzol. Si ottennero così dei minutissimi aghi lucenti gialli fus. a 267-268° (temp. corr.).

Il benzoilnitrobromocarbazol è poco solubile nel cloroformio, nel toluene e nel solfuro di carbonio, quasi insolubile nell'alcool e nell'etere di petrolio.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

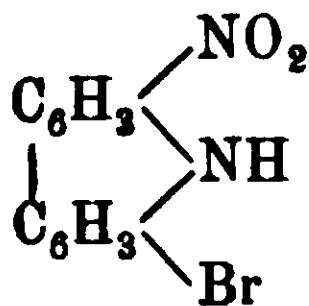
Gr. 0,3472 di sostanza, essiccata a 100° e poi nel vuoto sull'acido solforico, diedero cmc. 22,6 di azoto a 23° e 747,4 mm. (press. bar. corr.).

Vale a dire su cento parti:

	trovato	calcolato
N	7,35	7,08

La soluzione acetica primitiva, precipitata con acqua, fornisce una sostanza voluminosa gialla, la quale, dopo molte cristallizzazioni dall'acido acetico, dà una nuova quantità di benzoilnitrobromocarbazol fus. a 267-268°, mentre rimane nelle soluzioni una sostanza, la quale, per essere in quantità piccola e difficile a depurarsi, giacchè dopo molte cristallizzazioni si ha ancora fus. in molti gradi ed al di sotto dei 200°, non abbiamo per ora studiata.

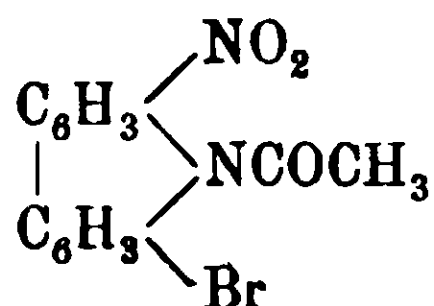
Nitrobromocarbazol

$$\begin{array}{l} C_6H_3\begin{array}{l}\diagup NO_2 \\ \diagdown \end{array} \\ \; | \qquad\qquad > NH \\ C_6H_3\begin{array}{l}\diagup \\ \diagdown Br \end{array} \end{array}$$

Il benzoilnitrobromocarbazol venne riscaldato, in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere, con potassa alcoolica al 5 %. Si ottiene così un liquido di colore rosso-intenso, che, senza sottoporlo alla distillazione per liberarlo dall'alcool, venne direttamente precipitato con una grande quantità di acqua. Con che

si ebbe una voluminosa polvere cristallina, la quale, cristallizzata dall'acido acetico concentrato, diede dei piccoli aghi duri, di colore giallo-scuro fus. a 288-289° (temp. corr.), ma che però già a 225° incominciano a sublimarsi.

Dall' acido acetico diluito, come pure dal benzol, questo composto si separa in esilissimi aghi lucenti, di colore giallo-rossastro; nell'alcool e nell'etere esso è pochissimo solubile.

Acetilnitrobromocarbazol

$$\begin{array}{lcl} & & NO_2 \\ C_6H_3 & \diagup & \\ & \diagdown & \\ | & & NCOCH_3 \\ & \diagup & \\ C_6H_3 & & \\ & \diagdown & Br \end{array}$$

Il nitrobromocarbazol venne riscaldato per otto ore circa a 200-220° con un grande eccesso di anidride acetica. Dopo raffreddamento la massa bruna formatasi venne varie volte cristallizzata dall'acido acetico al 90 %. Si ottennero così dei piccolissimi aghi raggruppati, i quali, biancastri da principio, diventano rapidamente alla luce di un colore giallo-roseo (1).

L' alcool e l' etere di petrolio ne sciolgono a caldo piccolissime quantità che si depongono col raffreddamento in leggeri fiocchi aghiformi bianco-giollognoli. Nel benzol invece la sostanza è abbastanza solubile, e da esso si depone in piccolissimi mammelloni giallo-rosei fusibili a 236-237° (temp. corr.).

(1) Nella precedente memoria abbiamo provato come l'acido nitrico, agendo direttamente sull' acetilcarbazol in soluzione acetica dia acetilnitrocarbazol. — Abbiamo pure voluto constatare se l'acido nitrico si comportasse in modo analogo coll'acetilbromocarbazol sciolto in acido acetico, o cioè se, senza saponificare l'etere, ci fornisse un bromonitroderivato, e se per di più questo fosse identico al bromonitroacetilcarbazol or ora descritto. — L'esperimento, anche in questo caso, ha pienamente confermate le nostre previsioni.

Infatti, versando gr. 10 di acido nitrico fumante sopra gr. 5 di acetilbromocarbazol fus. a 128°, sciolto in gr. 40 di acido acetico, e quindi riscaldando col bagnomaria [illegible] ad 80-90°, a questa temperatura si separa una voluminosa sostanza cristallina gialla, la quale, raccolta su filtro, lavata, asciugata e infine purificata per successive cristallizzazioni dall'acido acetico e dal benzol, si mostra per tutte le sue proprietà identica all' acetilnitrobromocarbazol ottenuto, come sopra abbiamo [illegible], per sintesi.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,3165 di sostanza, essiccata a 100° e poi nel vuoto sull'acido solforico, diedero cmc. 26 di azoto a 25° e 741,3 mm. (press. bar. corr.).

Vale a dire per cento:

	trovato	calcolato
N	9,21	8,41

Azione del bromo sul benzoilnitrocarbazol.

Per lo studio dei prodotti di sostituzione del carbazol era di somma importanza constatare se, bromurando l' etere benzoilico del nitrocarbazol in rapporti molecolari di una del primo per una del secondo, si formasse un *solo* o *parecchi* benzoilbromonitrocarbazoli, e se per avventura in questo caso se ne formasse *uno identico* a quello che è stato preparato per l'azione dell'acido nitrico sul benzoilbromocarbazol.

Gli esperimenti che quì sotto riportiamo ci fanno conchiudere che il bromo, agendo sul benzoilnitrocarbazol nel rapporto sopra citato, non ingenera che *un solo bromonitroderivato*, e questo *identico a quello precedentemente descritto*.

Gr. 10 di benzoinitrocarbazol, sciolto in gr. 150 di cloroformio, si trattano con gr. 5,10 di bromo e si scalda il tutto in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere per 8 ore circa. — Il prodotto della reazione si sottopone alla distillazione per ricuperare il cloroformio, e il residuo lo si fa bollire con un po' d'acido acetico, ripetendone varie volte il trattamento per asportare del tutto il benzoilnitrocarbazol che non ha preso parte alla reazione. La sostanza, così lavata, viene in seguito purificata cristallizzandola varie volte dall' acido acetico, il quale col raffreddamento la separa in minutissimi aghi lucenti gialli fus. a 267-268°.

Con questo processo il rendimento è assai buono, giacchè si ottiene oltre l'80 % della quantità richiesta dalla teoria.

Il nitrobenzoilcarbazol, così preparato, è, oltre che pel suo punto di fusione anche per tutte le altre proprietà, identico a quello

che si forma per l'azione dell' acido nitrico sul benzoilbromocarbazol.

Abbiamo pure cercato di preparare questo composto facendo agire il bromo sopra il benzoilnitrocarbazol sciolto nell'acido acetico o nel solfuro di carbonio; ma nel primo caso, pure operando a 90° circa, non si ottiene che il 30-40 % della quantità richiesta dalla teoria; e nel secondo caso, anche scaldando col bagnomaria e per cinque ore la soluzione di bromo e nitrobenzoilcarbazol nel solfuro di carbonio in un pallone congiunto ad un apparecchio a ricadere, si ebbero risultati quasi negativi.

Per meglio confermare l'identità di questo prodotto col benzoilnitrobromocarbazol, proveniente dal benzoilbromocarbazol, abbiamo preparato il nitrobromocarbazol corrispondente saponificandolo con potassa alcoolica diluita, ed abbiamo anche in questo caso ottenuta una sostanza, che dall' acido acetico si separa in piccoli e corti aghi duri, di colore giallo-scuro, i quali fondono a 288-289° benchè già a 225° incomincino a sublimarsi in parte.

Ed infine preparammo di questo nitrobromocarbazol il corrispondente etere acetico, riscaldandolo per 6-8 ore a 200-220° in un tubo chiuso, con un grande eccesso di anidride acetica. Con che si ebbe una sostanza, la quale dall' acido acetico si separa in piccolissimi aghi raggruppati, di colore giallo-scuro, fus. a 236-237°, identica cioè al nitrobromoacetilcarbazol già descritto. Quest' acetilnitrobromocarbazol, essiccato a 100° e poi nel vuoto sull' acido solforico, ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,4044 diedero gr. 0,2255 di BrAg.

Vale a dire in rapporti centesimali:

	trovato	calcolato per ($C_{14}H_9NO_3Br$)
Br	23,73	24,02

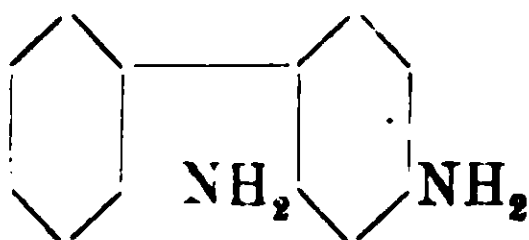
Noi abbiamo così pienamente dimostrato che sia nitrando il bromocarbazol, sia bromurandone il nitroderivato, si forma come prodotto principale, un solo nitrobromocarbazol.

Varie sono le formole di struttura, fra le m[illegible]te teoricamente

possibili ([1]), che si prestano a spiegare la formazione di questo composto.

Tuttavia per ora ci limiteremo a dire solo di tre di esse formole e più specialmente di una fra queste come quella che presenta la maggiore attendibilità. — Ma prima però sarà bene che accenniamo brevemente quali siano, e come si ottengono i prodotti di sostituzione del carbazol, la cui struttura è già nota.

Blank ([2]), facendo passare attraverso un tubo contenente ossido di calcio riscaldato al rosso dei vapori di difenilina

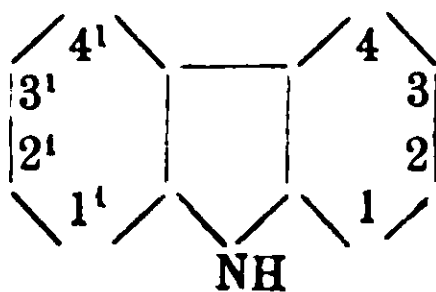
NH$_2$ NH$_2$

([1]) I numerosi isomeri, che la teoria ammette per i prodotti bisostitniti del carbazol, si possono raccogliere in due gruppi principali, e cioè:

I. Isomeri simmetrici.

II. Isomeri asimmetrici.

— Gli isomeri simmetrici contengono nelle due diverse catene feniliche i due radicali sostituenti disposti simmetricamente sia rispetto all'NH che rispetto al legame difenilico. Sono, com'è naturale, solomente 4:

1-1^1 , 2-2^1 , 3-3^1 , 4-4^1

4^1 4 3^1 3 2^1 2 1^1 1 NH

— Gli isomeri asimmetrici si possono suddividere in due sottogruppi a seconda che contengono i due radicali sostituenti nelle due diverse catene o in una sola. — Nel primo caso, e quando i sostituenti sono di natura diversa come ad es. Br e NO$_2$, abbiamo 12 isomeri possibili

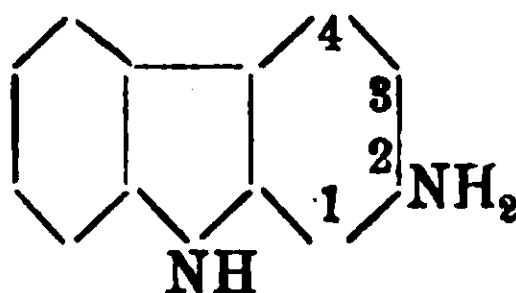
1-2^1 , 2-1^1 , 3-1^1 , 4-1^1
1-3^1 , 2-3^1 , 3-2^1 , 4-2^1
1-4^1 , 2-4^1 , 3-4^1 , 4-3^1

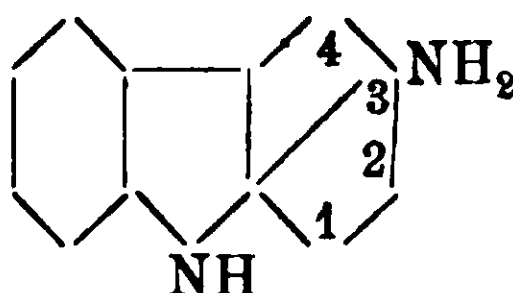
Nel secondo caso (i gruppi entrati sono in una sola catena) e se i sostituenti sono di natura diversa gli isomeri teoricamente possibili sono pure 12

1-2 , 2-1 , 3-1 , 4-1
1-3 , 2-3 , 3-2 , 4-2
1-4 , 2-4 , 3-4 , 4-3

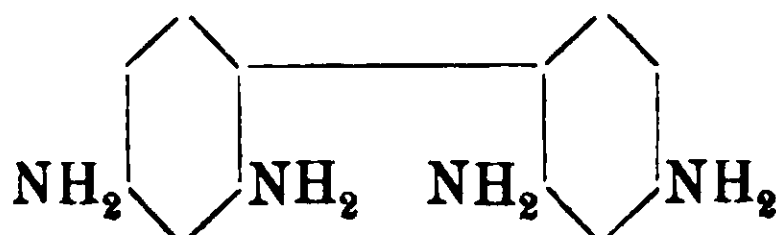
([2]) Ber. deut. chem. Ges. XXIV, 306.

ha ottenuto un monoamidocarbazol fus. a 238°, il quale ha evidentemente la struttura

4
3
2
1 NH_2
NH

Noi stessi, riducendo il nitrocarbazol, abbiamo preparato un monoamidocarbazol, il cui punto di fusione, 246-248° (temp. non corr.), è dieci gradi al di sopra di quello del predetto amidocomposto di Blank ([1]); e da questo il nostro amidoderivato differisce pure per la facile decomponibilità al calore non che per essere esso quasi insolubile nell'acqua bollente. D'altra parte abbiamo constatato che l'amidocarbazol, da noi ottenuto, non può avere il gruppo NH_2 nei posti *1* e *4*, perchè gli esperimenti istituiti in proposito, specialmente pel posto *1*, hanno dato risultati negativi; per il che restava la possibilità che NH_2 occupasse uno dei posti *2* o *3*. Ora, avendo l'amidocarbazol di Blank la struttura surriportata, il nostro non potrà avere che quella

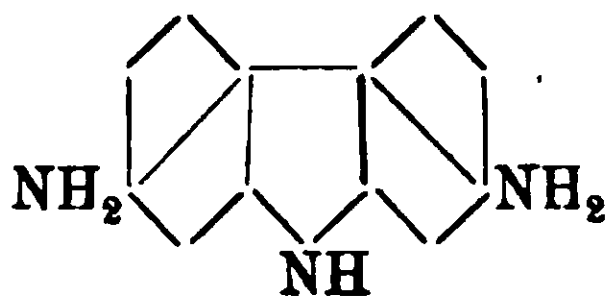
4 NH_2
3
2
1
NH

Anche il nitrocarbazol evidentemente avrà la stessa struttura; donde si trae che, per l'azione dell'acido nitrico sul carbazol, il gruppo NO_2 entrante va a situarsi in posizione para rispetto all'NH.

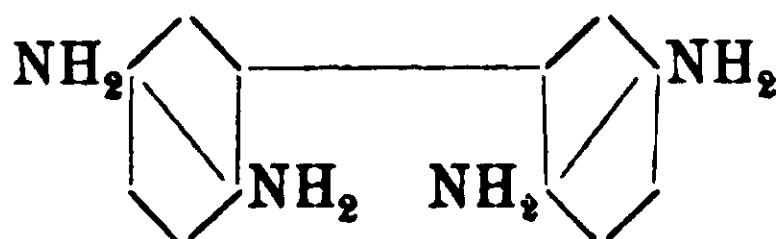
Täuber ([2]), riscaldando per 10 ore in vaso chiuso ed a 180-190° il cloridrato della meta-diamidobenzidina

NH_2 NH_2 NH_2 NH_2

([1]) Questa differenza è in realtà ancora maggiore, quando si consideri che il punto di fusione del nostro amidocarbazol, corretto dell'errore dovuto al filo di mercurio del termometro sporgente dal bagno ad olio, deve essere circa 7-8 gradi maggiore di quello da noi pubblicato.

([2]) Ber. deut. chem. Ges. XXIII, 3266.

con acido cloridrico diluito, ha ottenuto un diamidocarbazol della struttura:

NH_2 NH_2
NH

Lo stesso autore ha pure preparato, con un metodo analogo al predetto, un secondo diamidocarbazol, il quale derivando dal diortodimetaamidodifenile

NH_2 NH_2
NH_2 NH_2

ha naturalmente la struttura

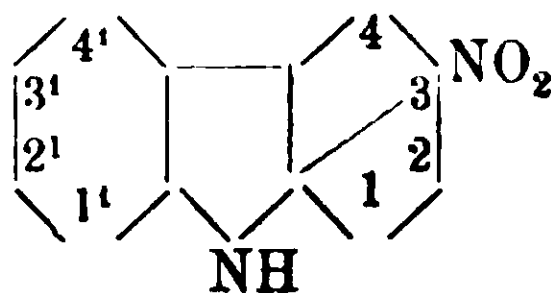
NH_2 NH_2
NH

Un diamidocarbazol identico a quest' ultimo si ottiene pure riducendo con stagno ed acido cloridrico il dinitrocarbazol, il quale alla sua volta si forma quando si scalda per mezz'ora a 100^0 un miscuglio di carbazol acido acetico e acido nitrico a $1,38^0$ [1], donde possiamo dedurre che i due gruppi NO_2 entranti nel carbazol, quando si faccia su questo agire l' acido nitrico nelle suesposte condizioni, *vanno ad occupare i due posti para rispetto ad NH.* — Ciò a dir vero è per noi tanto più importante perchè conferma che il *nitrocarbazol* e l' *amidocarbazol* devono contenere *i gruppi NO_2 e NH_2 in posizione para rispetto ad NH.*

Passiamo ora a parlare delle formole di struttura più probabili pel nitrobromocarbazol.

(1) Ber. deut. chem. Ges. XXII, ref. 177.

Essendo NO_2 situato al posto para rispetto all' *NH*, il quale, a quanto sembra, agisce come gruppo orientante,

```
 /4'\____/4\NO2
|3'  |   |  3|
|2'  |   |/ 2|
 \1'/ \ / \1/
      NH
```

il bromo potrà occupare uno dei 7 posti ancora liberi, e fra questi, — tenuto conto della struttura dei composti bisostituiti sia del carbazol che del difenile e della difenilamina, coi quali esso carbazol presenta una grande analogia di comportamento — quelli che presentano un maggiore grado di probabilità sono i posti *3*^{1}, *1*^{1}, *1*, e cioè la forma simmetrica 3-3^1, per analogia con quella del dinitrocarbazol, e lo forme asimmetriche *3-1*^{1} e 3·1.

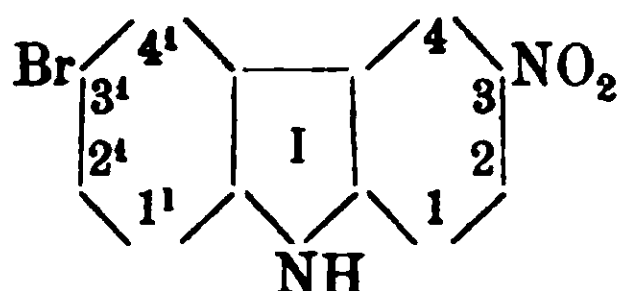
Se consideriamo la forma *3 1*, secondo la quale i due gruppi Br e NO_2 sono in una stessa catena fenilica, ci si presentano due ipotesi : 1° quella che ritiene il Br entrare al posto *1*, sia che l'alogeno agisca sul benzoilcarbazol — donde per l'azione dell'acido nitrico il nitrobromocomposto *3-1* — sia che agisca sul benzoilnitrocarbazol; 2° quella che considera che l'alogeno, entrando primo nel benzoilcarbazol, vada al posto 3, e che nel bromoderivato formatosi venga, per l'azione successiva dall'acido nitrico, rimpiazzato dal gruppo NO_2 il bromo, il quale va poscia ad occupare un altro posto e precisamente quello che è orto rispetto ad *NH* e situato nella stessa catena in cui è l' NO_2. Casi di spostamento analoghi a quello ammesso nella seconda ipotesi, se ne hanno già vari nei composti della serie aromatica; ma non possiamo non osservare che pel nitrobromocarbazol ciò sembra ben poco razionale, quando si pensi che nella molecola del bromocarbazol vi sono liberi ancora sette posti e fra questi uno, il *3*^{1}, il quale si trova rispetto ad NH e al legame di carbonio nelle identiche condizioni di quello già occupato dal bromo, e che l'NO_2 ontrante deve trovare una resistenza minore per occupare il posto *3*^{1} che non per occupare il posto 3, in cui è già il Br.

Restano così le forme *3-1*^{1} e *3-3*^{1}.

Quanto alla forma *3-1*^{1} noi non abbiamo ancora prove dirette che portino ad escluderla o ad ammetterla, e perciò, benchè delle tre

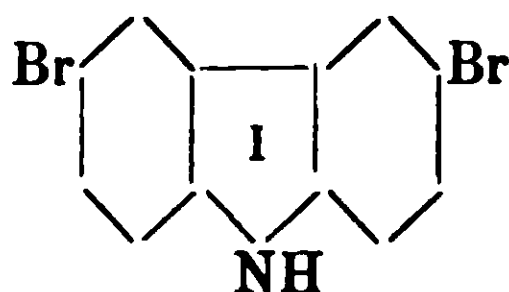
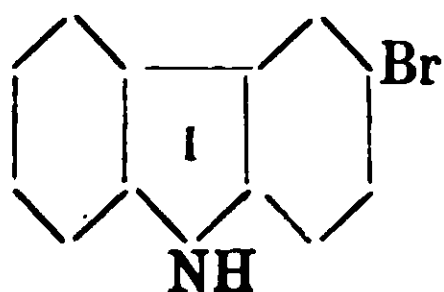
accennate ci sembri la meno probabile, è inutile che noi ora cerchiamo di dimostrarne l'attendibilità o meno.

Quella invece che presenta un maggiore grado di attendibilità, perchè più razionale, è la forma simmetrica 3-3^1

Br 4^1 4 NO_2
3^1 3
2^1 I 2
1^1 1
NH

sia per quanto abbiamo detto precedentemente, sia per l' identità di struttura che deve esistere tra il nitrobromo- e il dinitro-carbazol, sia infine per l' analogia di comportamento che — come si rileva dai composti a struttura già nota — esiste, rispetto ai reagenti, tra il carbazol, il difenile e la difenilamina.

È poi naturale, dopo quanto abbiamo detto, che noi ammettiamo pel bromo- e pel bibromocarbazol delle formole analoghe a quelle da noi date pel nitro e pel dinitrocarbazol, e cioè :

Br
I
NH

Br Br
I
NH

Ad ogni modo speriamo di terminare quanto prima gli studii intrapresi allo scopo di confermare le strutture (I), che noi abbiamo date al nitro-, al nitrobromo- e ai bromoderivati del carbazol da noi descritti.

Parma. Istituto di Chimica, agosto 1892.

Sopra alcuni eteri del bibromotimol;

di FULVIO PELLACANI.

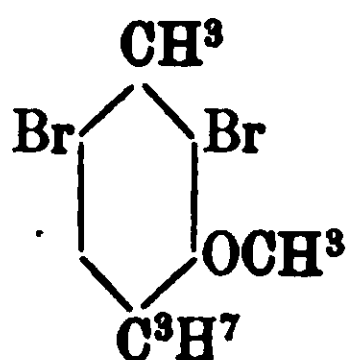
(*Giunta il 12 settembre 1892*).

Gentilmente cedutemi dal Prof. Mazzara, avevo intrapreso nuove ricerche sul bibromotimol.

Al tal uopo avevo già preparati alcuni eteri e tentata l'ossidazione di quello metilico. Ma cause superiori alla mia volontà mi costrinsero ad abbandonarne lo studio.

Ora perciò debbo limitarmi alla pubblicazione dei quattro eteri che formano oggetto della presente memoria.

Bibromotimolato di metile

CH^3 — Br, Br — OCH^3 — C^3H^7

Per due ore e mezzo feci reagire, a bagno maria e con apparecchio a ricadere, bibromotimol, potassa sciolta in alcool metilico e joduro metilico, impiegando della potassa e del joduro una quantità un poco eccedente quella teoricamente richiesta.

Compiutasi la reazione distillai l' alcool e trattai con acqua il prodotto formatosi, il quale si raccolse in un olio pesante che svaporai quindi a bagno maria, dopo decantazione, per scacciare l'eccesso di joduro impiegato.

Ottenni così l'etere metilico limpido, di densità oleosa, di color giallo-intenso, liquido anche raffreddato a —18°.

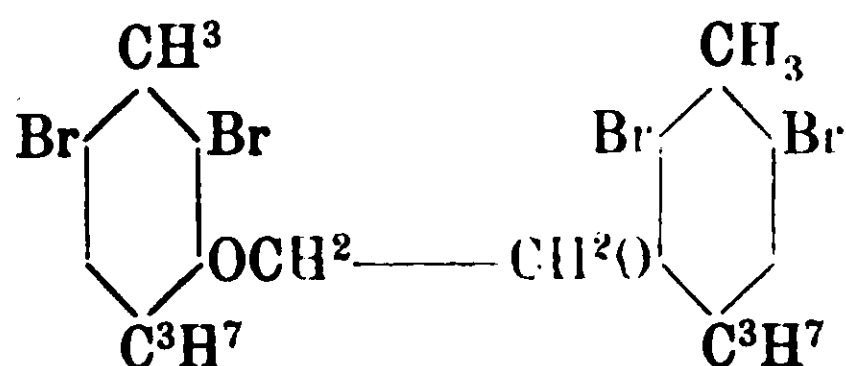
All'analisi ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0,5829 di sostanza diedero gr. 0,6723 di AgBr pari a gr. 0,2861 di Br.

Quindi è il

per $^0/_0$ di Br	trovato	49,08
	calcolato	49,68

Bibromotimolato di etilene

CH^3 CH_3
Br Br Br Br
OCH^2——CH^2O
C^3H^7 C^3H^7

Ho ottenuto questo etere riscaldando a bagno maria per circa tre ore, in un palloncino congiunto ad apparecchio a reflusso, gr. 15 di bibromotimol con gr. 3,5 di potassa alcoolica e gr. 6 di bromuro di etilene.

Distillato l'alcool, dopo raffreddamento aggiunsi molta acqua per separare tutto il bromuro potassico formatosi, e, ripetuta questa operazione varie volte, feci bollire la sostanza con alcool a 95° nel quale non si scioglie che in ben piccola quantità.

Provai allora a trattarlo con etere di petrolio e così, dopo varie cristallizzazioni, l'ottenni puro.

Questo etere è poco solubile nell'alcool, solubilissimo invece nell'acido acetico e nell'etere di petrolio.

Dall'alcool e dall'acido acetico cristallizzabile si separa in aghetti prismatici, splendenti, incolori; e dall'etere di petrolio in cristallini pure incolori, di forma prismatica alcuni e tabulare gli altri, geminati, con doppia rifrazione e coi caratteri dei cristalli appartenenti al sistema triclino.

Così gli uni che gli altri fondono a 151-153°.

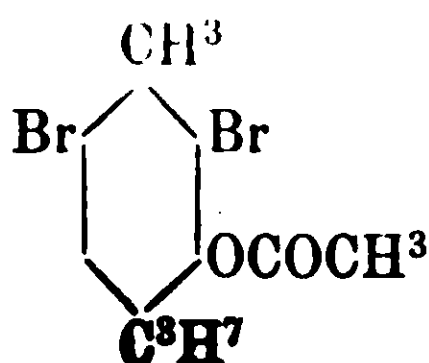
All'analisi:

Gr. 0,3057 di sostanza diedero gr. 0,3549 di AgBr pari a gr. 0,1510 di Br.

Vale a dire

per °/₀ di Br	trovato	49,41
	calcolato	49,84

Bibromotimolato di acetile

CH^3
Br Br
$OCOCH^3$
C^3H^7

In un palloncino unito ad apparecchio a riflusso, per un'ora circa feci agire sopra gr. 10 di bibromotimol gr. 3 di anidride acetica, a bagno ad olio, alla temperatura di 160-170°.

Si formò così una sostanza oleosa e densa che lavai con acqua alcalinizzata con idrato sodico. Essendo il prodotto ottenuto un liquido denso, opaco, giallognolo, e non accennando a solidificarsi neppure dopo vari giorni, durante i quali lo lasciai a sè raffreddandolo, lo distillai in una corrente di vapor d'acqua.

Il prodotto che raccolsi in tal modo era un olio di densità sciropposa, limpido, con leggerissima colorazione gialla. Si mantenne liquido anche raffraddato a —18°.

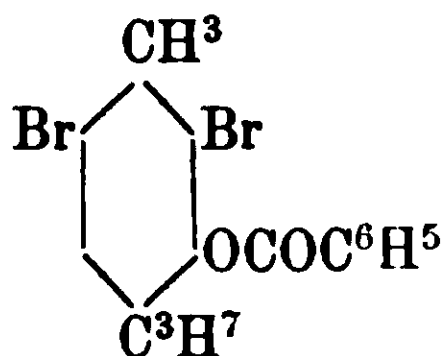
All'analisi :

Gr. 0,3518 di sostanza diedero gr. 0,3811 di AgBr pari a gr. 0,1621 di Br.

Quindi è il

per °/₀ di Br	trovato	46,08
	calcolato	45,71

Bibromotimolato di benzoile

$$C_6H(CH^3)(Br)_2(OCOC^6H^5)(C^3H^7)$$

In un palloncino, congiunto ad apparecchio a ricadere, ho fatto reagire a bagno ad olio gr. 33 di bibromotimol e gr. 19 di cloruro di benzoile alla temperatura di 170-180° fino a quasi esaurito sviluppo di acido cloridrico. La reazione è già vivissima a 130-135°.

Lavai il prodotto ottenuto, solido dopo raffreddamento, con acqua alcalinizzata con carbonato sodico, e lo sciolsi quindi in alcool dal quale, dopo ripetute cristallizzazioni, l'ottenni in piccolissimi prismi splendenti, di color bianco sporco, fusibili a 88-90°.

Esso è solubile, oltre che nell' alcool, nell' etere di petrolio ed assai più nell'acido acetico cristallizzabile, il quale però, appunto per questa eccessiva solubilità, non potrebbe essere impiegato vantaggiosamente nella purificazione di questo etere.

I cristallini ottenuti dall' etere di petrolio sono birifrangenti, alcuni di essi anche geminati, hanno forme prismatiche o tabulari, ma sempre però coi caratteri dei prismi ortorombici.

All'analisi :

da gr. 0,2823 di sostanza ottenni gr. 0,2582 di AgBr pari a gr. 0,1098 di Br.

È quindi il

per °/$_0$ di Br	trovato	38,83
	calcolato	38,91

Parma. Istituto di Chimica Generale dell'Università.

Sul peso molecolare della metaldeide;

nota di F. ZECCHINI.

(Giunta il 20 agosto 1892).

La metaldeide è certo un polimero dell' aldeide e nei trattati antecedenti al 1882 si trova questo composto segnato con la formola indeterminata $(C_2H_4O)_n$, appunto perchè fino a quell' epoca non si sapeva quante molecole di aldeide si fossero condensate per formare la metaldeide.

Già prima del 1882 alcuni scienziati si erano occupati di determinarne la grandezza molecolare mediante la densità del vaporo; così Liebig, poi Hofmann ([1]), poi Kekulé e Zincke ([2]), ma non giunsero a risultati soddisfacenti, stante la decomposizione più o meno forte della metaldeide in aldeide ordinaria.

Nel 1882 Hanriot ed Occonomides ([3]) fecero nuove esperienze, in base alle quali si credettero autorizzati di proporre per la metaldeide la stessa formola che per la paraldeide $(C_2H_4O)_3$. Essi determinarono la densità di vapore della metaldeide col metodo

([1]) Berl. Ber. III, pag. 590. Anno 1870.
([2]) Liebig's Annalen, T. CLXII, pag. 147. Anno 1872.
([3]) Annales de Chimie et de Physique [5]. T. XXV, pag. 226, anno 1882.

di Dumas e col metodo di Hofmann; cercarono di tener conto della quantità d'aldeide prodottasi per la decomposizione della metaldeide, calcolarono indirettamente la densità del vapore della metaldeide rimasta inalterata e giunsero così alla formola $(C_2H_4O)_3$.

I numeri ottenuti dagli autori suaccennati lasciano veramente assai a desiderare, come essi stessi riconoscono: l'influenza delle cause d'errore nelle loro esperienze, eseguite naturalmente su piccolissima quantità di sostanza, è assai rilevante. Aggiungo poi che non vi è la certezza, che, durante il riscaldamento, le proporzioni relative dell'aldeide e della metaldeide fossero le stesse che a esperienza finita; ci troviamo quì probabilmente davanti ad uno dei tanti casi di equilibrio delle sostanze polimero e allotropiche, e la proporzione, può darsi, varii col variare della temperatura e della pressione; nè può escludersi, che durante il riscaldamento si formi anche della paraldeide od altri prodotti.

Malgrado queste considerazioni la formola proposta da Hanriot ed Oeconomides fu adottata da molti autori; così si trova nel trattato del Beilstein (1) e in quello di Victor Meyer e Jacobsen (2). Anzi questi autori dicono, che essendo la paraldeide e la metaldeide della stessa grandezza molecolare, la loro isomeria non si può spiegare che ricorrendo alle formolo nello spazio.

Mosso da queste considerazioni cercai di determinare il peso molecolare della metaldeide col metodo crioscopico e con quello ebullioscopico, metodi che permettono di operare a temperature assai basse e di evitare quindi una decomposizione della metaldeide: pur troppo però la metaldeide non si presta molto per queste ricerche stante la sua poca solubilità nei diversi solventi. In questa Nota espongo i risultati delle esperienze da me fatte.

La metaldeide, come è noto, è una sostanza, che cristallizza in aghi finissimi bianchi, o in prismi tetragoni, che sublimano a 115^0, senza fondere. Essa è insolubile nell'acqua; nell'etere bollente si scioglie nelle proporzioni di 0,5 $^0/_0$, accennando ad una debole scomposizione, che si rende palese dall'odore di aldeide, che si

(1) Beilstein, " Handbuch der organischen Chemie „. T. I, pag. 750, 2ª edizione.

(2) V. Meyer e P. Jacobsen, " Lehrbuch der organischen Chemie „. T. I, pag. 407.

mette in libertà. Neil' alcool bollente si scioglie in proporzione di 1,8 % ed in questo solvente si nota appena la formazione di aldeide; è tanto piccola, che si può nelle esperienze non tenerne conto. Si può dire quasi insolubile nell' acido acetico, nella nitrobenzina, nel bromuro di etilene bollenti. Nella benzina bollente si scioglie circa in proporzione di 0,2 %. I solventi migliori della metaldeide sono il cloroformio ed il fenolo.

Il fenolo a 42–45° scioglie più del 4 % di metaldeide senza che questa dia segno di decomposizione.

Nel cloroformio si scioglie bene in proporzione del 3 %, nè si scompone qualora si trovi in soluzioni diluite, mentre col crescere della concentrazione la scomposizione della metaldeide si fa sempre più forte.

Hanriot ed Oeconomides mostrarono nella loro Nota [1] come si scomponga la metaldeide quasi totalmente nel cloroformio. Io volli rifare l' esperienza da loro accennata, per vedere se, nelle condizioni in cui si eseguiscono ordinariamente le esperienze ebullioscopiche, la decomposizione era tale da impedire l' uso del cloroformio come solvente. Presi, come Hanriot ed Oeconomides, gr. 3,9512 di metaldeide e grammi 93 di cloroformio e riscaldai a bagnomaria fino all' ebollizione, ma la sostanza non si sciolse completamente. Lasciai a sè e poi aggiunsi il cloroformio, che si era perduto durante l' ebollizione, e riscaldai di nuovo fino all' ebollizione Poi lasciai raffreddare e col raffreddamento cominciò a cristallizzare la metaldeide, che erasi disciolta, in aghi finissimi, che si conservarono quasi completamente per due giorni. Misi poi la beuta contenente la suddetta soluzione sotto una campana e ridussi la pressione a 10 centimetri. A poco a poco il cloroformio si evaporò, e con esso una gran parte della metaldeide primitiva si scompose, lasciandomi un residuo di 0,9210 di metaldeide invece che di 0,037 trovato da Hanriot ed Oeconomides.

Ripetoi questa esperienza facendo evaporare la soluzione a pressione normale a 60°; prendendo grammi 3,9628 di metaldeide e 93 grammi di cloroformio, portai a secchezza e mi restò un residuo di grammi 2,2080 di metaldeide.

Osservando l' andamento di tale scomposizione potei constatare,

(1) Nota cit.

che la metaldeide va maggiormente scomponendosi col crescere della concentrazione delle soluzioni. Per assicurarmi d'un tal fatto, che poteva essermi utile nelle mie ulteriori ricerche, presi gr. 0,9208 di metaldeide, che sciolsi in 169 grammi di cloroformio, pesai la beuta contenente detta soluzione, e poi feci bollire a reflusso, onde non aver perdite sensibili del solvente. L'apertura esterna del refrigerante, mediante un tubo, la misi in comunicazione con una soluzione di nitrato d'argento ammoniacale, avendo però la precauzione, che l'acqua che circolava nel refrigerante fosse fra i 20° e i 22°.

Feci bollire per mezz'ora senza avere riduzione sensibile nella soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

Ripesai dopo raffreddamento completo ed ebbi una minima perdita di peso, circa 0,2 dovuta allo svaporamento del solvente, come mi assicurai con una esperienza fatta in bianco.

Aggiunsi allora alla precedente soluzione grammi 1,1232 di metaldeide, feci bollire di nuovo nelle condizioni suaccennate e con questa concentrazione, si manifestò nettamente una riduzione nella soluzione argentica, cioè c'era sviluppo d'aldeide.

Da ciò dovetti concludere che la metaldeide in soluzione debole non si scompone affatto o pochissimo.

In base a questo fatto mi servii anche di questo solvente nelle determiuazioni del peso molecolare della metaldeide, facendo delle soluzioni di concentrazione relativamente piccola, affine di rendere la scomposizione trascurabile. I solventi di cui mi son servito per le mie esperienze sono l'alcool, l'etere, il cloroformio ed il fenolo.

Coll'etere ottenni dei risultati molto discordanti per la poca solubilità che ha la metaldeide in detto solvente; perciò non darò che i risultati ottenuti con gli altri tre.

Per l'alcool e pel cloroformio determinai il punto d'ebollizione delle soluzioni servendomi dell'apparecchio e del termometro di Beckmann; per il fenolo determinai il punto di congelamento delle soluzioni servendomi pure dell'apparecchio e del termometro di Beckmann e come controllo del depressimetro di Eykman ([1]).

L'alcool è fra i varii solventi che si adoperano nelle ricerche

([1]) I. F. Eykman, " Zur kryoscopischen Molekulargewichtsbestimmung „. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. IV, pag. 497, anno 1889.

ebullioscopiche uno dei migliori, ma nel caso attuale esso presenta l'inconveniente, che essendo da un lato assai piccolo l'innalzamento molecolare (11,5) ad esso relativo, e dall'altro essendo la metaldeide in esso poco solubile, ed avendo un peso molecolare elevato, gli innalzamenti termometrici sono assai piccoli, e non raggiungono nemmeno il decimo di grado; quindi gli errori sperimentali inevitabili influiscono molto sul risultato finale.

In questo solvente si può ammettere che la metaldeide non si scomponga, poichè facendo quel che feci per il cloroformio, cioè facendo bollire una soluzione alcoolica di metaldeide in apparecchio a ricadere, non ebbi perdita di peso, nè ebbi riduzione apprezzabile nella soluzione di nitrato d'argento ammoniacale.

Ecco i risultati di alcune esperienze:

Punto d' ebollizione delle soluzioni alcooliche di metaldeide.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente di innalzamento	Innalzamento molecolare
1,2742	0,03°	0,02355	11,40 per $(C_2H_4O)_{11}$
1,8296	0,075°	0,04348	11,48 » $(C_2H_4O)_6$
2,8035	0,06°	0,03316	11,70 » $(C_2H_4O)_8$
1,9725	0,053°	0,02656	11,81 » $(C_2H_4O)_{10}$

Con questi dati non credo si possa concludere in modo preciso qual sia la vera formola, che spetta alla metaldeide; si può però asserire, che in soluzioni alcooliche il suo peso molecolare è assai più elevato di quello corrispondente alla formola $(C_2H_4O)_3$.

La formola non sembrerebbe di certo minore di $(C_2H_4O)_6$.

Ho antecedentemente mostrato il comportamento del cloroformio verso la metaldeide. Il cloroformio, ch'io sempre usai nelle mie esperienze, non era punto acido; acidità, che talvolta si ha per i lavaggi, che ha subito precedentemente. Bolliva a 62°,1. L'innalzamento molecolare per il cloroformio è 36,6.

Punto d'ebollizione delle soluzioni cloroformiche di metaldeide.

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente di innalzamento	Innalzamento molecolare
0, 9100	0,14°	0, 1648	36,25 per $(C_2H_4O)_2$
1, 2779	0,22°	0, 1721	36,86 " $(C_2H_4O)_3$
1, 2957	0,16°	0, 1889	36,67 " $(C_2H_4O)_6$
1, 7716	0,21°	0, 1355	36,77 " $(C_2H_4O)_6$

Da queste esperienze si dedurrebbe , tenendo conto principalmente di quelle che si riferiscono alle soluzioni più concentrate, che la grandezza molecolare della metaldeide in soluzione nel cloroformio è $(C_2H_4O)_6$.

Il fenolo non agisce sulla metaldeide in modo da decomporla in aldeide, come il cloroformio; nondimeno in via generale è un solvente che si presta poco a queste determinazioni, essendovi poco accordo fra i valori che esperimentalmente si trovano in confronto di quelli calcolati, e nel caso speciale potendo esso agire sulla sostanza, malgrado non dia sviluppo d' aldeide, non essendo un solvente neutro, vero e proprio. Il valore per l'abbassamento molecolare per il fenolo è 77. Facendo alcune esperienze con sostanze già studiate da Eykman, io ottenni per l' acqua il numero 65,73 e per l' acido benzoico 71,51, valori che si accordano con quelli trovati da Eykman.

Punto di congelamento delle soluzioni fenoliche di metaldeide.

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente di abbassamento	Abbassamento molecolare per $(C_2H_4O)_4$	Abbassamento molecolare per $(C_2H_4O)_4$
1, 5306	0,73°	0, 4768	62, 94	83, 92
1, 7856	0,8[illegible]°	0, 4470	59, 12	76, 83
1, 8992	0,90°	0, 4738	66, 63	83, 39
2, 9478	1,34°	0, 4545	59, 99	79, 99

Le esperienze in soluzioni fenoliche porterebbero alla formola $(C_2H_5O)_4$ o meglio ad una formola compresa fra $(C_2H_4O)_3$ e $(C_2H_4O)_4$.

In conclusione mi sembra di poter affermare che tanto in soluzione cloroformica quanto in soluzione alcoolica alla metaldeide spetta una formola assai più complessa che alla paraldeide: invece le esperienze col fenolo porterebbero alla formola $(C_2H_4O)_3$ o al più alla formola $(C_2H_4O)_4$. È però assai probabile che il fenolo eserciti quì un'azione decomponente pur senza ridurre la metaldeide in aldeide ordinaria; ed è del rimanente assai probabile che la complessità molecolare della metaldeide varii molto a seconda delle condizioni nelle quali si fanno le esperienze. È probabile che il composto solido che costituisce la metaldeide abbia una complessità molecolare assai grande e che la sua molecola vada in alcune circostanze scindendosi in molecole più semplici corrispondenti forse ad altri polimèri non ancora isolati e si stabiliscano così volta per volta dei casi speciali di equilibrio. Sarebbe forse utile di ripetere le esperienze di Hanriot e di Oeconomides facendo variare la quantità di sostanza che si riduce in vapore e le condizioni di temperatura e di pressione: probabilmente troveremmo formule diverse da quella da loro proposta.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Maggio 1892.

Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio;

nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 20 agosto 1892*).

L'uso del refrattometro totale di Pulfrich [1] va tutti i giorni estendendosi e sembra che questo istrumento voglia sostituire del tutto lo spettrometro. Molti lavori in questi ultimi tempi sono stati

[1] Vedere il libro del Pulfrich, " Das Totalrefraktometer „ ecc.

eseguiti con tale apparecchio; così quelli di Le Blanc ([1]), di Bach ([2]) ed anche il Brühl in un suo recente lavoro lo ha impiegato.

La ragione sta in ciò che il refrattometro totale, mentre permette una esattezza nelle determinazioni degli indici non inferiore a quella che si raggiunge con un buon spettometro, presenta d' altra parte maggior facilità sperimentale e risparmia i noiosi calcoli necessari per il metodo delle minime deviazioni prismatiche. Con questo strumento si possono fare letture rispetto alla luce monocromatica del sodio, che è generalmente adoperata, ed anche rispetto a quelle del litio e del tallio, che però come tutti sanno, offrono certi inconvenienti, sopratutto quando si tratta di esperienze un po' lunghe.

Ora è da notarsi che la maggior parte dei lavori più importanti e specialmente quelli, che hanno servito per stabilire le rifrazioni atomiche degli elementi si riferiscono a misure fatte o rispetto alla riga A dello spettro solare (Gladstone) o rispetto alla riga α dello spettro dell' idrogeno (Landolt, Brühl, Nasini, Kanonnikoff).

Quando perciò si adopera il refrattometro totale di Pulfrich e si vogliono paragonare i valori delle rifrazioni molecolari trovate con quelli delle rifrazioni molecolari calcolate, manca un dato sicuro di confronto ed alcuni sperimentatori hanno adottato, per fare i paragoni, come poteri rifrangenti atomici quelli già calcolati dal Landolt e dal Brühl, che si riferiscono come abbiamo detto alla riga C dello spettro solare, cioè alla riga α dello spettro dell'idrogeno.

Per rimediare a questi inconvenienti E. Conrady ([3]) calcolò i valori delle rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga D del sodio ed alla formola di Lorenz-Lorentz $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ giovandosi

([1]) M. Le Blanc, " Optisch-chemische Studien mit Berücksichtigung der Dissociations-theorie ". Zeitschrift für physikalische Chemie T. IV, pag. 558, anno 1889.

([2]) R. Bach, " Thermochemie des Hydrazins, nebst einer Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen ". Zeitschrift für physikalische Chemie. T. IX, pag. 241, Anno 1892.

([3]) Zeitschrift für physikalische Chemie. Ili, pag. 226. Anno 1889.

principalmente delle misure che si trovano riportate nelle tabelle di Landolt e Börnstein.

Non erano però sino a quì state calcolate le costanti di rifrazione per la riga D del sodio e per la formola $\frac{n-1}{d}$, formola che nell'insieme presenta gli stessi vantaggi che l'altra $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ e che continua ad essere adottata, o sola, o insieme a quell'altra da molti sperimentatori, quali Gladstone, Perkin, Nasini, Le Blanc, Bach ecc.

Per eseguire i calcoli che si riferiscono ad un mio lavoro di prossima pubblicazione sopra i poteri rifrangenti di molti composti organici ed inorganici del fosforo determinati mediante un refrattometro totale di Pulfrich, fui costretto a calcolare le rifrazioni atomiche dei diversi elementi per la riga D e per la formola $\frac{n-1}{d}$. Avendo eseguito questi calcoli credo opportuno di pubblicarne i risultati e stimo con ciò di fare cosa utile per tutti coloro che si occupano di chimica ottica e specialmente per quelli che fanno esperienze col refrattometro totale di Pulfrich.

Per calcolare i poteri rifrangenti atomici degli elementi mi sono attenuto al metodo usato dal Landolt nelle sue ricerche [1]. Ho seguito fedelmente il processo di calcolo da lui adottato nel suo lavoro: *Ueber die Molecularrefraction flüssiger organischer Verbindungen,* Berlin 1882 [2], nel quale egli in base alle esperienze sue e di Brühl calcolò le frazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga C, ed alla formola $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$.

Le sostanze, che ho scelto, sono quelle stesse prese in considerazione dal Landolt, ed i calcoli furono fatti nello stesso modo, salvo che io mi son servito dei poteri rifrangenti molecolari relativi alla riga D del sodio ed alla formola $\frac{n-1}{d}$, che ho appositamente calcolata.

Anche la disposizione delle tabelle è identica a quella del Lan-

(1) Pogg. Ann. T. CXVII, pag. 353; CXXII, pag. 545; CXXIII, pag. 595.
(2) Liebig's Annalen T. CCXIII, pag. 75, anno 1882.

dolt, solo che determinai anche i valori dei poteri rifrangenti atomici del bromo e dell'jodio.

Dalle tabelle si può comprendere facilmente il modo tenuto nel dedurre i diversi valori, solo per quello di CH_2 devo far notare com'esso non sia stato calcolato, prendendo semplicemente la media delle differenze fra termini omologhi successivi di ciascuna serie, ma invece ciascun membro della serie è stato combinato con tutti gli altri e si sono così avute le differenze per CH_2 in numero di $\frac{1}{2}\, n(n-1)$ e quindi è stata presa la media. In questo modo in una serie con un numero impari di termini, soltanto quello di mezzo non fa sentire la sua influenza.

Nelle tabelle seguenti nella prima colonna vi è il nome delle sostanze, nella seconda la formula, nella terza il potere rifrangente molecolare rispetto alla riga D e alla formula $\frac{n-1}{d}$, nella quarta le differenze fra due termini consecutivi della serie oppure altre differenze che rappresentano i valori cercati :

Tabella I.

Determinazione del potere rifrangente di CH_2 *per la formola* $\frac{n-1}{d}$ *e per la riga* D.

1° Alcoli			
Alcool metilico	CH_4O	13, 25	—
» etilico	C_2H_6O	20, 83	7,58
» isopropilico	C_3H_8O	28, 48	7,61
» isobutilico	$C_4H_{10}O$	36, 34	7,86
» amilico	$C_6H_{12}O$	44, 19	7,86
		Media	7,744
2° Aldeidi			
Aldeide acetica	C_2H_4O	18, 70	—
» propilica	C_3H_6O	26, 14	7,44
» isobutilica	C_4H_8O	33, 83	7,69
» valerica	$C_5H_{10}O$	41, 81	7,97
» enantica	$C_7H_{14}O$	57, 12	7,68
		Media	7,71
3° Acidi			
Acido formico	$CH_2O''O'$	14, 01	—
» acetico	$C_2H_4O''O'$	21, 25	7,24
» propionico	$C_3H_6O''O'$	28, 76	7,51
» butirrico	$C_4H_8O''O'$	36, 49	7,73
» isovalerico	$C_5H_{10}O''O'$	44, 35	7,86
» isocaprilico	$C_6H_{12}O''O'$	51, 97	7,62
» enantico	$C_7H_{14}O''O'$	59, 81	7,84
		Media	7,694
4° Eteri			
Acetato metilico	$C_3H_6O_2$	29, 54	6,86
» etilico	$C_4H_8O_2$	36, 40	—
» propilico	$C_5H_{10}O_2$	44, 27	—
» etilico	$C_4H_8O_2$	36, 40	7,87
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	51, 65	—
» metilico	$C_5G_{10}O_2$	44, 26	7,39
Valerianato etilico	$C_7H_{14}O_2$	59, 59	—
» metilico	$C_6H_{12}O_2$	52, 06	7,53
Acetato etilico	$C_4H_8O_2$	36, 40	7,02
Formiato etilico	$C_3H_6O_2$	29, 38	7,02
Valerianato metilico	$C_6H_{12}O_2$	52, 06	—
Butirrato metilico	$C_5H_{10}O_2$	44, 26	7,80
Valerianato etilico	$C_7H_{14}O_2$	59, 59	—
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O_2$	51, 65	7,94
		Media	7,49
		Media delle medie	7,66

Il valore del potere rifrangente di CH_2 per la riga D e per la formola $\frac{n-1}{d}$ è eguale a 7,66.

TABELLA II.

Determinazione del potere rifrangente atomico dell' ossigeno legato per due valenze al carbonio.

Acetaldeide	C_2H_4O''	18,70	—
	$(CH_2)_2$	15,32	3,38
Aldeide propilica	C_3H_6O''	26,14	—
	$(CH_2)_3$	22,98	3,16
Aldeide butirrica	C_4H_8O''	33,86	—
	$(CH_2)_4$	30,64	3,22
Acetone	C_3H_6O''	26,30	—
	$(CH_2)_3$	22,98	3,32
Aldeide isobutirrica	C_4H_8O''	33,83	—
	$(CH_2)_4$	30.64	3,19
Aldeide valerica	$C_5H_{10}O''$	41,81	—
	$(CH_2)_5$	38,30	3,51
Aldeide enantica	$C_7H_{14}O''$	57,12	—
	$(CH_2)_7$	53,62	3,50
			Media 3,33

Il valore del potere rifrangente atomico dell'ossigeno legato per due valenze al carbonio secondo la formola $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è ugnale a 3,33.

Tabella III.

Determinazione del potere rifrangente atomico dell'ossigeno legato per una valenza al carbonio.

Acido acetico	$C_2H_4O''O'$	21, 25	—
Aldeide acetica	C_2H_4O''	18, 70	2,55
Acido propionico	$C_3H_6O''O'$	28, 76	—
Aldeide propilica	C_3H_6O''	26, 14	2,62
Acido butirrico norm.	$C_4H_8O''O'$	86, 49	—
Aldeide butilica norm.	C_4H_8O''	33, 86	2;63
Acido isobutirrico	$C_4H_8O''O'$	36, 44	—
Aldeide isobutilica	C_4H_8O''	33, 83	2,61
Acido valerico	$C_5H_{10}O''O'$	44, 35	—
Aldeide valerica	$C_5H_{10}O''$	41, 81	2,54
Acido enantico	$C_7H_{14}O''O'$	59, 81	—
Aldeide enantica	$C_7H_{14}O''$	57, 12	2,69
		Media	2,60
Acidi			
Acido formico	$CH_2O''O'$	14, 01	—
	CH_2O''	10, 99	3,02
„ acetico	$C_2H_4O''O'$	21, 25	—
	$(CH_2)_2O''$	18, 65	2,60
„ propionico	$C_3H_6O''O'$	28, 76	—
	$(CH_2)_3O''$	26, 31	2,45
„ butirrico norm.	$C_4H_8O''O'$	36, 49	—
	$(CH_2)_4O''$	33, 97	2,52
„ isovalerico	$C_5H_{10}O''O'$	44, 35	—
	$(CH_2)_5O''$	41, 70	2,65
„ isocaprilico	$C_8H_{12}O''O'$	51, 97	—
	$(CH_2)_6O''$	49, 29	2,68
„ enantico	$C_7H_{14}O''O'$	59, 81	—
	$(CH_2)_7O''$	56, 95	2,86
		Media	2,68
Eteri			
Formiato etilico	$C_3H_0O''O'$	29, 35	—
	$(CH_2)_3O''$	26, 31	3,04
Acetato etilico	$C_4H_8O''O'$	36, 40	—
	$(CH_2)_4O''$	33, 97	2,43
Butirrato metilico	$C_5H_{10}O''O'$	44, 26	—
	$(CH_2)_5O''$	41, 63	2,63
Valerianato metilico	$C_6H_{12}O''O'$	52, 05	—
	$(CH_2)_6O''$	49, 29	2,77
Butirrato etilico	$C_0H_{12}O''O'$	51, 65	—
	$(CH_2)_6O''$	49, 29	2,36
Valerianato etilico	$C_7H_{14}O''O'$	59, 29	—
	$(CH_2)_7 O''$	56, 95	2,64
Valerianato amilico	$C_{10}H_{20}O''O'$	82, 69	—
	$(CH_2)_{10}O''$	79, 93	2,76
		Media	2,66
		Media delle medie	2,65

Il valore del potere rifrangente atomico dell'ossigeno legato per una valenza al carbonio secondo la formola $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è eguale a 2,65.

TABELLA IV.

Determinazione del potere rifrangente atomico dell'idrogeno.

Alcool metilico	CH_4 O'	13,25	—
	CH_2 O'	10,31	2,94
" etilico	C_2H_6 O'	20,83	—
	$(CH_2)_2$O'	17,97	2,86
" isopropilico	C_3H_8 O'	28,48	—
	$(CH_2)_3$O'	25,63	2,85
" isobutilico	C_4H_{10} O'	36,34	—
	$(CH_2)_4$O'	33,29	3,05
" amilico	C_5H_{12} O'	44,19	—
	$(CH_2)_5$O'	40,95	3,24
			Media 2,95

Il valore del potere rifrangente atomico dell'idrogeno secondo la formula $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è eguale

$H_2 = 2,95$
$H = 1,475$

TABELLA V.

Determinazione del potere rifrangente atomico del Cloro.

Cloruro di propile	C_3H_7Cl	34,28	—
	C_3H_7	25,42	9,86
" di propionile	$C_3H_5O''Cl$	35,19	—
	C_3H_5O''	24,81	10,38
" di butirrile	$C_4H_7O''Cl$	42,60	—
	C_4H_7O''	32,46	10,14
" d'isobutirrile	$C_4H_7O''Cl$	42,69	—
	C_4H_7O''	32,46	10,23
" d'etilene	$C_2H_4Cl_2$	35,13	—
	C_2H_4	15,30	9,91
" d'etilidene	$C_2H_4Cl_2$	35,11	—
	C_2H_4	15,30	9,91
Etere dicloroacetico	$C_4H_6O''O'Cl_2$	53,72	—
	$C_4H_6O''O$	33,14	10,04
Cloroformio	$CHCl_3$	35,75	—
	CH	6,18	9,86
Cloralio	$C_2HO''Cl_3$	44,45	—
	C_2HO''	14,22	10,08
Butilcloralio	$C_4H_5O''Cl_3$	59,80	—
	C_4H_5O''	25,52	10,09
Etere tricloroacetico	$C_4H_5O''O'Cl_3$	62,43	—
	$C_4H_5O''O'$	32,17	10,09
Totracloruro di carbonio	CCl_4	44,68	—
	C	4,71	9,97
			Media 10,05

Il valore del potere rifrangente atomico del Cloro secondo la formula $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è uguale a 10,05.

Tabella VI.

Determinazione del potere rifrangente atomico del Bromo.

Bromuro d'etile	C_2H_5Br	31,72	—
	C_2H_5	16,77	14,95
„ d'etilene	$C_2H_4Br_2$	46,45	—
	C_2H_4	15,30	15,57
„ d'isopropile	C_3H_7Br	39,92	—
	C_3H_7	24,42	15,50
„ di propile	C_3H_7Br	39,31	—
	C_3H_7	24,42	14,99
„ d'amile	$C_5H_{11}Br$	55,40	—
	C_5H_{11}	39,72	15,68
		Media	15,34

Il valore del potere rifrangente atomico del Bromo secondo la formola $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è eguale a 15,34.

Tabella VII.

Determinazione del potere rifrangente atomico del Jodio.

Joduro di metile	CH_3J	33,31	—
	CH_3	9,12	24,19
„ d'etile	C_2H_5J	41,44	—
	C_2H_5	16,77	24,67
„ di propile	C_3H_7J	49,26	—
	C_3H_7	24,42	24,84
„ d'isopropile	C_3H_7J	49,87	—
	C_3H_7	24,42	25,45
„ di botile	C_4H_9J	56,91	—
	C_4H_9	32,07	24,84
„ d'isobutile	C_4H_9J	56,83	—
	C_4H_9	32,07	24,76
„ d'amile	$C_5H_{11}J$	66,07	—
	C_5H_{11}	39,72	25,35
		Media	25,01

Il potere rifrangente atomico del Jodio secondo la formola $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D è eguale a 25,01.

Tabella VIII.

Determinazione del potere rifrangente del Carbonio legato per due valenze.

	Corpi con un doppio legame fra carbonio e carbonio.				
		osservato	calcolato	differenza	
Acroleina	C_3H_4O''	26,62	23,34	3,28	
Alcool allilico	C_3H_6O'	28,97	25,50	2,47	
Cloruro d'allile	C_3H_5Cl	33,88	31,53	2,35	
Acetato d'allilo	$C_5H_8O''O'$	43,60	41,29	2,31	
Etere alliletilico	$C_5H_{10}O'$	43,62	40,90	2,72	
Acido metacrilico	$C_4H_6O''O'$	36,54	33,64	2,90	
Amilene	C_5H_{10}	40,61	38,25	2,36	
			Media	2,63	2,63
	Corpi con due doppi legami fra carbonio e carbonio.				
Valerilene	C_5H_8	40,12	35,31	4,81	
Diallile	C_6H_{10}	47,80	42,96	4,84	
			Media	4,82 : 2 = 2,41	
	Corpi con tre doppi legami fra carbonio e carbonio.				
Benzolo	C_6H_6	44,44	37,08	7,36	
Fenolo	C_6H_6O'	48,33	39,73	8,60	
Toluolo	C_7H_8	52,66	44,73	7,93	
Alcool benzilico	C_8H_8O'	55,87	47,38	8,49	
Benzoato metilico	$C_8H_8O''O'$	64,72	55,42	9,30	
Benzoato etilico	$C_9H_{10}O''O'$	72,47	63,07	9,40	
Mesitilene	C_9H_{12}	68,86	60,03	8,83	
Alcool fenilpropilico	$C_9H_{12}O'$	72,27	62,68	9,59	
Idrocinnamato etilico	$C_{11}H_{14}O''O'$	86,89	78,87	8,52	
			Media	8,67 : 3 = 2,89	

Il valore del doppio legame fra carbonio è uguale a 2,64.

Il potere rifrangente atomico del carbonio viene dedotto dal potere rifrangente di CH_2, trovato nella prima tavola.

Il potere rifrangente di CH_2 è eguale a 7,66 secondo $\frac{n-1}{d}$ e per la riga D.

Il potere rifrangente atomico dell' idrogeno è eguale a 1,475, come innanzi abbiamo trovato, perciò sottraendo il doppio di 1,47 dal valore 7,66 avremo il potere rifrangente atomico del carbonio che è eguale a 4,71 perciò avremo:

Rifrazioni atomiche degli elementi per la riga D	$\frac{N_D - 1}{d}$	Valori dati da Laodolt e Brühl per la riga A $\frac{n - 1}{d}$
Carbonio C	4,71	5,0
Idrogeno . . . . . H	1,47	1,3
Ossigeno alcoolico . . O'	2,65	2,8
» aldeidico . . O''	3,33	3,4
Cloro Cl	10,05	9,8
Bromo . . . . . . Br	15,84	15,8
Jodio. . . . . . . J	25,01	24,9
Aumento per ogni doppio legame	2,64	2.4

Tabella IX.

Confronto tra le rifrazioni molecolari trovate e quelle calcolate

Nome delle sostanze	Formula	Rifrazione molecolare trovata	Rifrazione molecolare calcolata	Differenza fra il calcolato e il trovato
Acqua	H_2O'	6,0	5,60	— 0,40
Alcool metilico	CH_4O'	13,25	13,26	+ 0,01
» etilico	C_2H_6O'	20,83	20,92	+ 0,09
» propilico nor.	C_3H_8O'	28,74	28,54	— 0,20
» propilico iso.	C_3H_8O'	28,48	28,54	+ 0,06
» butilico norm.	$C_4H_{10}O'$	36,46	36,24	— 0,22
» butilico iso.	$C_4H_{10}O'$	36,34	36,24	— 0,10
» amilico	$C_5H_{12}O'$	44,19	43,90	— 0,29
Aldeide acetica	C_2H_4O''	18,70	18,65	— 0,05
» propilica	C_3H_6O''	26,14	26,26	+ 0,12
» butilica nor.	C_4H_8O''	33,96	33,93	— 0,03
» butilica iso.	C_4H_8O''	33,98	33,93	+ 0,10
» valerica	$C_5H_{10}O''$	41,81	41,63	— 0,18
» enantica	$C_7H_{14}O''$	57,12	36,95	— 0,17
Acido formico	$CH_2O''O'$	14,01	13,64	— 0,47
» acetico	$C_2H_4O''O'$	21,25	21,30	+ 0,05
» propionico	$C_3H_6O''O'$	28,76	28.61	— 0,15
» butirrico	$C_4H_8O''O'$	36,49	36,58	+ 0,09
» isovalerico	$C_5H_{10}O''O'$	44,35	44,28	— 0,07
» isocaprilico	$C_6H_{12}O''O'$	51,97	51,94	— 0,03
» enantico	$C_7H_{14}O''O'$	59,81	59,60	— 0,21
Acetato etilico	$C_4H_8O''O'$	36,40	36,58	+ 0,18
Butirrato metilico	$C_5H_{10}O''O'$	44,26	44,28	+ 0,02
Butirrato etilico	$C_6H_{12}O''O'$	51,65	51,94	+ 0,29
Valerianato etilico	$C_7H_{14}O''O'$	59,59	59,60	+ 0,01
Alcool etilenico	$C_2H_6O'_2$	23,93	23,57	— 0,36
Acetone	C_3H_6O''	26,30	26,23	+ 0,01
Acido lattico	$C_3H_6O''O'$	32,03	31,66	— 0,37
Metilal	$C_3H_8O'_2$	31,21	31,19	— 0,02
Glicerina	$C_3H_8O_3$	34,55	33,84	— 0,71
Anidride acetica	$C_4H_6O''_2O'$	36,81	37,00	+ 0,19
Carbonato etilico	$C_5H_{10}O''O'_2$	46,56	46,93	+ 0,37
Ossalato etilico	$C_6H_{10}O''_2O'_2$	55,51	54,97	— 0,54
Esano	C_6H_{14}	48,89	48,91	+ 0,02
Acetal	$C_6H_{14}O'_2$	54,20	54,21	+ 0,01
Metilessilchetone	$C_8H_{16}O''$	65,07	64,61	— 0,46
Tetracloruro di carb.	CCl_4	44,58	44,91	+ 0,33
Cloroformio	$CHCl_3$	35,83	36,34	+ 0,51
Cloralio	$C_2HO''Cl_3$	44,45	44,37	— 0,08
Cloruro d'etilene	$C_2H_4Cl_2$	35,13	35,42	+ 0,29
» d'etilidene	$C_2H_4Cl_2$	35,11	35,42	+ 0,31
» di propionile	$C_3H_5O''Cl$	35,19	34,88	— 0,31
» di propile	C_3H_7Cl	34,28	34,50	+ 0,22
Etere dicloroacetico	$C_4H_6O''O'Cl_2$	53,72	53,77	+ 0,05
Etere tricloroacetico	$C_4H_5O''O'Cl_3$	62,43	62,34	— 0,09
Cloruro di butirrile	$C_4H_7O''Cl$	42,60	42,55	— 0,05
Dicloropropionato et.	$C_5H_8O''O'Cl_2$	61,50	61,34	— 0,16
Clorobutirrato etilico	$C_6H_{11}O''O'Cl$	60,75	60,52	— 0,23

I valori delle rifrazioni atomiche degli elementi per la riga D non coincidono naturalmente con quelli relativi alla riga C; specialmente è importante a notarsi il fatto che il carbonio e l'ossigeno tanto alcoolico che aldeidico hanno delle rifrazioni atomiche minori per la riga D : ciò sembrerebbe assai strano ove questi valori dovessero veramente rappresentare le rifrazioni atomiche degli elementi, giacchè in tal caso il potere rifrangente dovrebbe crescere colla rifrangibilità del raggio, ma se si considerano, come devonsi considerare, quali costanti empiriche, questo fatto non ha nulla che possa sorprendere, perchè evidentemente esso dipende dal modo speciale, col quale si fanno i confronti e i relativi calcoli. Simili anomalìe aveva constatato il Conrady per la formula n^2.

Se si calcolassero le rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga Hγ si troverebbero per alcuni di essi dei valori anche più piccoli (p. es. per l'ossigeno aldeidico).

L'aumento per ogni doppio legame è invece assai più forte per la riga D, che per la riga C, e questo è naturale, perchè esso vien dedotto dal confronto di sostanze fortemente dispersive (specialmente quelle della serie aromatica che pure contribuiscono alla media) con valori che si riferiscono invece a sostanze della serie grassa e quindi dotate di piccola dispersione.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Maggio 1892.

Ricerche sopra alcuni composti mercurio-anilici;

di A. PICCININI e G. RUSPAGGIARI.

(*Giunta il 26 agosto 1892*).

I.

L. Pesci [1] facendo reagire l'ossido giallo di mercurio con anilina, ottenne la mercuriofenilamina

$$C_6H_5HgN .$$

[1] Gazz. chim. XXII, vol. I, pag. 373.

Questa baso forma dei sali alcuni dei quali si combinano coi sali dell'anilina, generando delle sostanze che hanno verosimilmente relazione coi composti mercurioanilici, da tempo conosciuti.

Pesci descrisse un cloridrato doppio di mercuriofenilamina ed anilina, avente la composizione

$$C_6H_5HgNHCl \,.\, C_6H_7NHCl \quad .$$

Questo sale, ottenuto per combinazione diretta dei due cloridrati, corrisponderebbe, secondo questo autore, alla combinazione ottenuta da Gerhardt (1) ed anche da U. Schiff (2), facendo reagire a freddo soluzioni alcooliche di sublimato corrosivo ed anilina.

Il sale di Gerhardt, rappresentato colla formola

$$HgCl_2 \,.\, 2C_6H_7N \quad ,$$

possiedo i caratteri del doppio cloridrato di mercuriofenilamina e di anilina.

A stabilire con sicurezza l' identità dei due prodotti, abbiamo studiato le sostanze che si formano trattando i prodotti stessi con acqua bollente. Le operazioni furono condotte parallelamente col cloridrato doppio e col sale di Gerhardt.

Scaldando a temperatura di bagnomaria le sostanze, insieme ad una certa quantità di acqua, non troppo abbondante, e filtrando dopo un' ora circa di trattamento, si ottenne un liquido che, per raffreddamento, depose dei cristalli aciculari, scoloriti, trasparenti, di cloridrato doppio di mercuriofenilamina ed anilina.

La parte rimasta insolubile nell'acqua bollente, lavata a caldo, fino a che il liquido di lavamento non dà più reazione col nitrato di argento, si presenta con aspetto di una polvere leggermente colorata di giallo. Questa polvere è decomposta dall'idrogeno solforato e forma solfuro di mercurio, cloridrato di anilina ed acido cloridrico.

Fu seccata sull' acido solforico ed analizzata. Le analisi I, II e III furono fatte sul prodotto ottenuto dal sale di Gerhardt e le analisi IV e V sul prodotto ottenuto dal cloridrato doppio.

(1) Gerhardt. " Trait. de chim. org. III, 86.

(2) Compt. rend., 56.

I. gr. 0,9362 di sostanza, furono sospesi nell'acqua e decomposti mediante l'idrogeno solforato. Si ottennero gr. 0,7051 di solfuro mercurico. Nel liquido filtrato da questo solfuro, si fece passare una corrente di idrogeno, per iscacciare l' idrogeno solforato. Il liquido stesso fu poi diviso in due parti; nell'una si determinò la proporzione dell' acido cloridrico libero, mediante soda caustica $\frac{n}{10}$, adoperando come indicatore, l'eliantina. L' altra parte servì alla determinazione del cloro col metodo di Volhard. L' acido cloridrico libero fu trovato per tutta la massa analizzata, pari a gr. 0,0766. Il cloro totale risultò pari a gr. 0,1411.

II. gr. 0,3942 di sostanza fornirono gr. 0,2305 di CO_2 e gr. 0,0562 di H_2O.

III. gr. 0,5408 di sostanza fornirono cc. 15,6 di azoto ($t = 25^0$, $B = 759$).

IV. gr. 1,0137 di sostanza fornirono gr. 0,7633 di HgS; il liquido filtrato dal solfuro, dimostrò di contenere gr. 0,0791 di acido cloridrico libero, e gr. 0,1553 di cloro totale.

V. gr. 1,3784 di sostanza fornirono gr. 1,0377 di HgS. Il liquido filtrato da questo solfuro, dimostrò contenere gr. 0,1077 di acido cloridrico libero e gr. 0,2110 di cloro.

Cioè per cento di sostanza:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Hg	64,98	—	—	64,91	64,90
C	—	15,94	—	—	—
H	—	1,58	—	—	—
N	—	—	3,21	—	—
Cl totale	15,07	—	—	15,32	15,31
HCl libero	8,18	—	—	7,80	7,79

Questi risultati corrispondono abbastanza bene per la composizione

$$2HgC_6H_5NHCl \, . \, HgCl_2$$

per la quale si calcola:

Hg	%	64,79
C	„	15,55
H	„	1,30
N	„	3,02
Cl totale	„	15,33

Nella decomposizione di questa sostanza per opera dell'idrogeno solforato, decomposizione che avviene secondo l'equazione

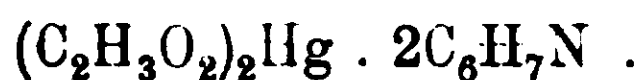
$$2C_6H_5HgNHCl \, . \, HgCl_2 + 3H_2S = 3HgS + 2C_6H_7NHCl + 2HCl$$

si rende libera una quantità di acido cloridrico corrispondente a 7,88 per cento di sostanza, quantità molto prossima a quella trovata negli esperimenti I, IV e V.

I risultati di queste analisi dimostrano che i prodotti esaminati sono identici e che quindi il sale di Gerhardt è identico al cloridrato doppio di mercuriofenilamina ed anilina.

II.

U. Schiff [1], col nome di acetato di mercuranilo descrisse un prodotto ottenuto aggiungendo anilina ad una soluzione concentrata di acetato mercurico. Questo prodotto è dallo Schiff rappresentato colla formola

$$(C_2H_3O_2)_2Hg \, . \, 2C_6H_7N \, .$$

Partendo dal concetto che i composti mercuranilici possono essere doppi sali di mercuriofenilamina ed anilina, abbiamo istituito delle ricerche allo scopo di constatare se questo acetato, non debbasi invece considerare come un acetato doppio di mercuriofenilamina ed anilina, avente la composizione,

$$C_6H_7NC_2H_4O_2 \, . \, C_6H_5HgNC_2H_4O_2 \, .$$

L' acetato di mercuranilo di Schiff è effettivamente molto solubile nell'acqua, però le soluzioni, specialmente diluite, si alterano rapidamente e depositano dei cristalli prismatici, affatto insolubili.

[1] Selmi. '. . chim. II, 264.

Gli stessi cristalli prismatici furono ottenuti preparando il sale di Schiff in presenza di grande quantità d'acqua, operando cioè nel modo seguente:

Ad una soluzione di gr. 31,8 di acetato mercurico in gr. 160 di acqua, aggiungemmo gr. 18,6 di anilina; filtrammo il liquido e lo lasciammo in riposo. Si separarono nello spazio di poche ore dei sottili prismi leggermente colorati di giallo, trasparenti, molto rifrangenti, insolubili nell'acqua.

Questi cristalli, seccati sopra l'acido solforico, furono analizzati.

I. gr. 0,7881 di sostanza fornirono gr. 0,5223 di HgS.
II. gr. 0,7534 di sostanza fornirono gr. 0,7547 di CO_2 e gr. 0,1740 di H_2O.

Cioè per cento:

	I.	II.
C	—	27,32
H	—	2,56
Hg	57,13	—

Queste cifre corrispondono abbastanza bene alla composizione dell'acetato di mercuriofenilamina $C_6H_5HgNC_2H_4O_2$, pel quale si calcola:

C	%	27,35
H	„	2,56
Hg	„	56,98

Dall'acetato di mercuriofenilamina così ottenuto si preparò la mercuriofenilamina, operando nel modo seguente:

L'acetato fu stemperato nell'acqua e trattato con piccola quantità di potassa caustica, con che si disciolse; aggiungendo al liquido limpido potassa caustica molto concentrata, si separarono delle laminette splendenti, scolorite, trasparenti, le quali furono raccolte, lavate con poca acqua, seccate ed analizzate.

I. gr. 0,2824 di sostanza diedero gr. 0,2221 di SHg.
II. gr. 0,1813 di sostanza diedero gr. 0,0302 di H_2O e gr. 0,1670 di CO_2.

In 100 parti:

	calcolato per C_6H_5HgN	trovato I.	trovato II.
C	24,74	—	25,12
H	1,72	—	1,85
Hg	68,73	67,79	—

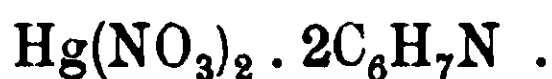
La formazione dell'acetato di mercuriofenilamina nello suddette condizioni, è una prova evidente che l'acetato di mercuranilo è un doppio sale di mercuriofenilamina ed anilina.

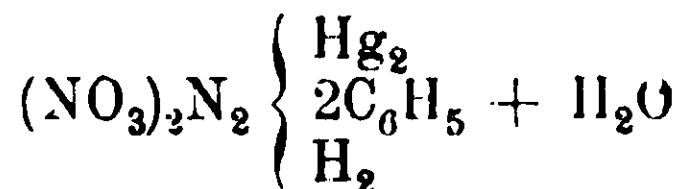
Nelle condizioni descritte, questo doppio sale non può prendere nascimento, poichè l'acqua trattiene in soluzione l'acetato di anilina.

Accade in questo caso quello che si verifica per diversi sali doppi di mercurammonio ed ammonio, i quali per opera dell'acqua, si sdoppiano in sale ammoniacale che si discioglie ed in sale mercuriammonico insolubile.

III.

Nei trattati è descritta una combinazione che si ottiene trattando una soluzione di nitrato di anilina con una soluzione di nitrato mercurico (1). Questa combinazione è rappresentata colla formola

$$Hg(NO_3)_2 . 2C_6H_7N .$$

Trattata opportunamente con acqua bollente, questa sostanza perde nitrato d'anilina, trasformandosi in nitrato di bimercuranilo,

$$(NO_3)_2N_2 \begin{cases} Hg_2 \\ 2C_6H_5 \\ H_2 \end{cases} + H_2O$$

Siamo riusciti a dimostrare che quest'ultimo prodotto come era prevedibile, non è altro che nitrato di mercuriofenilamina, e che quindi la combinazione dalla quale esso prende nascimento per

(1) Wurtz. Dictionn. do chim. II, 844.

opera dell'acqua bollente, prendendo nitrato d'anilina, non è altro che un nitrato doppio di mercuriofenilamina ed anilina.

Si preparò il primo prodotto versando una soluzione di nitrato mercurico, neutre per quanto possibile, in uno sciolto di nitrato d'anilina, lievemente acido per acido nitrico. Si depositò immediatamente un precipitato abbondante formato di laminette bianche splendenti, che non analizzammo. Da questa sostanza preparammo il nitrato di bimercuranilo, mediante trattamento con acqua bollente e dimostrammo la natura di questa sostanza, cioè la sua identità col nitrato di mercuriofenilamina, decomponendola colla potassa caustica e preparandone quindi la base libera.

A tale intento, stemperammo il prodotto rimasto dal trattamento con acqua bollente, in acqua fredda, lo sciogliemmo aggiungendo piccola quantità di potassa caustica, e precipitammo dalla soluzione filtrata la base, per mezzo di una soluzione di potassa caustica concentrata.

Si ottenne in tal modo la mercuriofenilamina ben cristallizzata, la quale fu raccolta, lavata, seccata ed analizzata.

I. gr. 0,1158 di sostanza fornirono gr. 0,0928 di HgS.

II. gr. 0,1435 di sostanza fornirono gr. 0,0282 di H_2O e gr. 0,1264 di CO_2.

Quindi per cento:

	I.	II.
C	—	24,02
H	—	2,18
Hg	69,07	—

Dalle ricerche sopra esposte risulta evidente la identità dei composti mercurioanilici sottoposti ad esame, coi corrispondenti doppi sali di mercuriofenilamina ed anilina. È quindi logico il supporre che anche tutti gli altri composti mercurioanilici conosciuti, i quali non poterono da noi essere esaminati, sieno pur essi altrettanti sali di mercuriofenilamina combinati con sali di anilina.

Parma. R. Università. Luglio 1892.

Sulla riduzione del benzilidrazone;

nota di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 23 settembre 1892*).

N. Polonowska studiando l' azione dell' idrogeno nascente sulle ossime del benzile trovò che dalla β-*difenilgliossima* si otteneva della tetrafenilaldina ed un altro prodotto che essa non isolò, ma che supponeva essere della difeniletilendiammina (1). Io ho incominciato lo studio della riduzione dell' idrazone del benzile, sia per stabilire se la reazione di Tafel si verificasse anche in questa circostanza, sia allo scopo di ottenere la difeniletilendiammina, sostanza, che io mi sappia fino ad ora non descritta, ed importante a studiarsi comparativamente alla etilendiammina.

In questa nota comunico i primi risultati ottenuti riserbandomi di completare in seguito le mie ricerche.

Il benzilidrazone è stato ottenuto da Pickel facendo bollire soluzioni alcooliche di fenilidrazina e benzile (2). Un eccellente rendimento ed un prodotto quasi puro si ottiene, disciogliendo il benzile nell'acido acetico glaciale ed aggiungendovi il doppio della quantità teorica di fenilidrazina.

Si riscalda a bagno maria ed in breve tempo il liquido si rapprende in una massa cristallina; si continua a scaldare per circa mezz'ora, si filtra e si secca.

Il prodotto così ottenuto può essere adoperato senza ulteriore purificazione.

In causa della sua tenuissima solubilità nell'alcool non impiegai il metodo ordinario, amalgama di sodio ed acido acetico, ma profittando della sua discreta solubilità nell' etere acetico ne tentai la riduzione in questo soluto con acido acetico e polvere di zinco.

Per agevolare la reazione posi il tutto in un pallone con apparecchio a ricadere e riscaldai a bagno maria per parecchie ore sino a che la soluzione leggermente gialla fosse divenuta incolora.

Distillai l' etere acetico ed il contenuto del pallone fu ripreso con acqua e filtrato.

(1) Ber. 21, 489.
(2) Ber. R. 19, 303.

Al liquido filtrato aggiunsi un eccesso di soda e distillai con il vapor d'acqua.

Il liquido lattiginoso che passava odorava fortemente di ammoniaca; acidulai con acido solforico in eccesso ed evaporai lentamente.

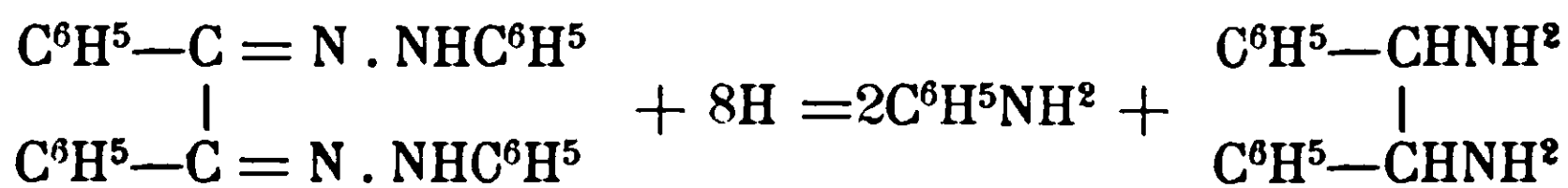
Dalla soluzione concentrata si deposero dopo qualche giorno dei grossi cristalli, che separati ed asciugati fra carta bibula per i loro caratteri mostrarono esser costituiti da solfato di una base organica. Non dettero però nessuna delle caratteristiche reazioni dell'anilina.

Questi cristalli solubilissimi in alcool (il che li differenzia anche dal solfato di anilina) furono disciolti in acqua e trattati con idrato di sodio.

Si ottenne un liquido opalescente formato da gocciole oleose in sospenzione nell'acqua: agitai il tutto parecchie volte con etere, e la soluzione eterea fornì per evaporazione un liquido paglierino di odore leggermente aromatico e di reazione fortemente alcalina. Qualche goccia di questa sostanza in sospenzione nell'acqua, mercè l'aggiunta di acido cloridrico fornì un precipitato bianco, solubile a caldo e che cristallizzò per raffreddamento in sottili aghi bianchi.

Per l'addizione di cloruro di platino si ebbe un precipitato cristallino, giallo, solubile in molta acqua bollente da cui per raffreddamento si separarono magnifiche lamelle giallo-d'oro.

Avendo a mia disposizione tenui quantità di base, piuttosto che determinare i suoi caratteri fisici, stimai opportuno farne l'analisi per stabilire se si trattava della difeniletilendiammina, che avrei dovuto ottenere se la reazione si fosse comportata secondo le previsioni:

$$\begin{array}{l} C^6H^5-C=N.NHC^6H^5 \\ \quad\quad | \\ C^6H^5-C=N.NHC^6H^5 \end{array} + 8H = 2C^6H^5NH^2 + \begin{array}{l} C^6H^5-CHNH^2 \\ \quad\quad | \\ C^6H^5-CHNH^2 \end{array}$$

Però i risultati analitici non concordarono neanche approssimativamente con quelli calcolati per la difeniletilendiammina; ma invece condussero alla formola

$$C^{14}H^{15}N\ .$$

Infatti :

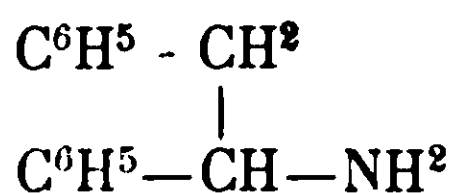
Gr. 0,3085 di sostanza dettero di azoto cc. 20,2 a T. 25, P. 749,5.
Gr. 0,2123 dettero CO^2 0,6645, H^2O 0,150.

Da cui per cento :

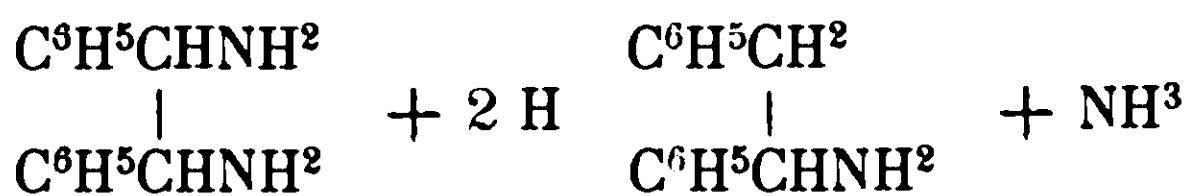
	trovato	calcolato	
		$C^{14}H^{16}N^2$	$C^{14}H^{15}N$
C	85,36	67,92	85,28
H	7,81	7,54	7,61
N	7,19	13,20	7,11

In quanto alla costituzione di questa base non ho ancora fatti sufficienti per poterla stabilire.

È certo però, che tenendo conto della sua derivazione molto probabilmente gli si può attribuire la seguente formola :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - CH^2 \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5 - CH - NH^2 \end{array}$$

secondo la quale sarebbe la monoammina del dibenzile.

Il fatto che nell' esperienza si sviluppa ammoniaca potrebbe far supporre che la reazione si compia in due fasi : che, cioè, nella prima si formi la difeniletilendiammina, la quale per ulteriore azione dell'idrogeno perda, sotto forma di ammoniaca, un gruppo ammidogeno

$$\begin{array}{c} C^6H^5CHNH^2 \\ | \\ C^6H^5CHNH^2 \end{array} + 2\,H \quad \begin{array}{c} C^6H^5CH^2 \\ | \\ C^6H^5CHNH^2 \end{array} + NH^3$$

Mi occuperò in seguito di nuovo di questa reazione, sia variandone le condizioni, sia preparando dei derivati di questa base che permettano di stabilire con sicurezza la sua struttura.

Pavia. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sull' azione del solfuro di sodio sul cloruro dell'ortodiazofenol;

nota di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 23 settembre 1892*).

Nel fascicolo VI, pag. 504 di questa Gazzetta, G. Tassinari continuando i suoi studi sulla determinazione del luogo chimico nei diossitiobenzoli, applicava a questo scopo la reazione di Graebe e Mann, ossia l'azione dei solfuri alcalini o dell'idrogeno solforato sopra il diazobenzol.

Sin da qualche tempo, io, per consiglio del Prof. Graebe, mi ero occupato di tale reazione applicandola all' orto e para toluidina [1].

In seguito ho studiato l' azione del solfuro di sodio sull' orto diazofenolo anche allo scopo di ottenere un diossitiobenzolo a posizione determinata.

Benchè io abbia esperimentato in diverse condizioni non riuscii mai a separare il monosolfuro, ma costantemente ed in tenuissime quantità una sostanza che ho stabilito essere un trisolfuro e quindi l'ortodiossitritiobenzolo.

Quantunque queste ricerche sieno state compiute da qualche tempo pure non ne avevo fatta alcuna comunicazione, ritenendole troppo incomplete; ora però che il Prof. Tassinari ha aggiunto nuovi fatti alla reazione sopra citata, colgo l'occasione per apportarvi il mio modesto contributo.

Il cloruro dell' ortodiazofenolo, sia preparato sotto forma cristallina mediante precipitazione con alcool ed etere, sia in soluzione acquosa, dà luogo ad una energica reazione accompagnata da forte sviluppo di gas, allorchè lo si aggiunge a poco a poco ad una soluzione di solfuro di sodio.

Esperimentando o in una maniera o nell' altra il prodotto è identico ed il rendimento tenuissimo ed eguale.

(1) Gazz. chim. ital. V. 20, pag. 24.

Nelle mie ricerche perciò ho preferito preparare il diazocomposto in soluzione acquosa mediante il nitrito di sodio avuto riguardo alla maggior comodità e sopratutto al minor dispendio di tempo.

Dopo l'aggiunta di tutto il diazofenolo il liquido, che conteneva ancora un eccesso di solfuro alcalino, assumeva una colorazione giallo-bruna molto carica e veniva riscaldato per qualche tempo a bagno maria per compiere la reazione.

Dopo raffreddamento veniva decomposto con acido cloridrico sino a reazione debolmente acida.

Si sviluppava una forte quantità di acido solfidrico e precipitava una sostanza nera vischiosa che dopo qualche tempo si concretava in una massa molle e picea.

Separata dal liquido per decantazione veniva trattata con una soluzione diluita di idrato sodico.

Parte si discioglieva; parte restava sotto forma di una melma grigia che fu riconosciuta esser costituita essenzialmente da solfo.

La soluzione sodica trattata nuovamente con acido cloridrico lasciava precipitare la sostanza con l'aspetto primitivo, quantunque molto meno colorata.

Dopo molte ore però si formavano in seno alla massa dei minuti cristalli visibilissimi al microscopio.

Ripetendo anche più volte il medesimo trattamento e tentando anche la precipitazione frazionata non riuscii giammai ad ottenere un prodotto soddisfacente. Nè la pressione fra carta bibula nè la cristallizzazione da parecchi solventi riuscirono allo scopo.

Buoni risultati invece ottenni, con rilevanti perdite però, sciogliendo la sostanza in alcool e precipitandola con molta acqua.

Si ottiene dapprima un liquido lattiginoso, grigio, in cui dopo parecchie ore incominciano a separarsi dei grumi o fiocchi di sostanza solida.

Si lascia il tutto a sè per 24 ore ed anche più e si filtra. Il liquido passa lattiginoso; si ripete lo stesso trattamento più volte sino a che dalla soluzione alcoolica la sostanza precipiti immediatamente ed il liquido rimanga limpido.

Si scioglie alla fine il prodotto nella benzina bollente, si decolora con qualche traccia di nero animale e si ottengono per raffreddamento dei bellissimi aghi lunghi, sottili e soffici dotati di splendore setaceo.

Essi fondono a 127°, sono insolubili in acqua, poco solubili nella benzina fredda, solubilissimi in alcool, etere, acido acetico, cloroformio, etere acetico, acetone.

Si disciolgono agevolmente negli alcali formando probabilmente dei sali che però non ho preparato, stante le tenui quantità di sostanza che aveva a mia disposizione.

Non contengono azoto ma solfo, si combinano con l' anidride acetica formando un prodotto che descriverò in seguito.

La soluzione alcoolica agitata lungamente con ossido mercurico non vi si combina escludendo così che il solfo vi esista sotto forma di solfidrile.

La soluzione sodica, convenientemente preparata, in modo da evitare un eccesso di soda fornisce le seguenti caratteristiche reazioni.

Con nitrato di argento dà un precipitato bianco chè annerisce dopo qualche tempo.

Con acetato di piombo un precipitato giallo-chiaro.

Con cloruro mercurico un precipitato verde-scuro.

Con nitrato mercuroso un precipitato giallo che passa in breve al verde.

Con solfato di rame un precipitato grigio tendente al rossastro.

Con solfato di zinco e nitrato di cadmio un precipitato bianco.

Il cloruro ferrico non vi produce alcuna colorazione.

L'acido solforico concentrato, per l'aggiunta di qualche cristallo di detta sostanza, si colora dopo qualche tempo di un bel verde che divenendo sempre più carico passa a un verde azzurro.

I risultati di parecchie analisi sono i seguenti :

I.	Sostanza	0,120	CO^2	0,224	H^2O	0,0404.
II.	„	0,1732	„	0,3276	„	0,058.
III.	„	0,2654	„	0,493	„	0,0827.

Da tre determinazioni di solfo con il metodo di Carius si ebbe:

I.	Sostanza	0,162	SO^4Ba	0,405.
II.	„	0,1831	„	0,4582.
III.	„	0,1[illegible]7	„	0,290.

Da cui si ha per cento di sostanza:

	I.	II.	III.
C	50,83	51,55	50,65
H	3,73	3,69	3,45
S	34,37	34,40	34,16

Ammettendo, come la reazione lascia supporre, che il solfo leghi due resti fenolici C^6H^4OH— la media dei risultati analitici ottenuti conduce alla formola complessiva

$$C^{12}H^{10}O^2S^3.$$

La percentuale calcolata si accorda sufficientemente con la media delle tre analisi.

Infatti si ha:

	trovato (Media di tre analisi)	calcolato per $C^{12}H^{10}O^2S^3$
C	51,01	51,06
H	3,62	3,55
S	34,31	34,04

D'altra parte la determinazione del peso molecolare con l'apparecchio di Beckmann in soluzione acetica ha fornito i dati seguenti:

I.	Sostanza 0,221	ac. acet. 14,5	Abb. 0,21.
II.	„ 0,5451	„ 14,5	„ 0,52.

Calcolando secondo la formola

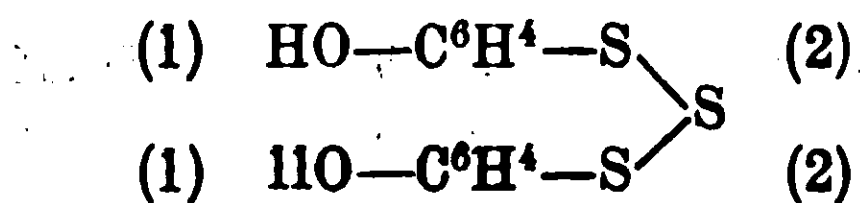
$$M = \frac{100\ p.\ T}{l.\ c}$$

si ha:

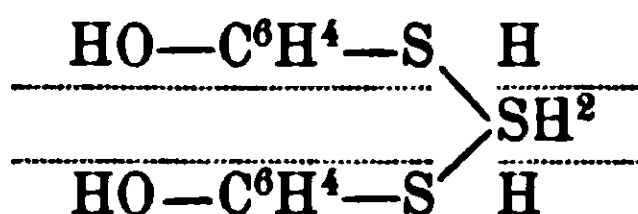
	trovato	calcolato per $C^{12}H^{10}O^2S^3$
I.	286	
II.	281	282

I risultati analitici, la genesi di questo prodotto dall' ortoam-

midofenolo, le sue reazioni, conducono ad ammettere che si tratti di un trisolfuro della seguente formola di struttura :

$$\begin{matrix}(1) & HO-C^6H^4-S \\ & & \diagdown S \\ (1) & HO-C^6H^4-S \diagup\end{matrix} \quad (2)\ (2)$$

in cui due ossidrili fenolici stanno in posizione orto relativamente ai due atomi di solfo che legano i due nuclei aromatici.

L'azione dell'idrogeno nascente conferma tale supposizione, poichè, come prevedevo, la molecola si spezza in questa guisa;

$$\begin{matrix}HO-C^6H^4-S & H \\ & \diagdown SH^2 \\ HO-C^6H^4-S & H\end{matrix}$$

sviluppando acido solfidrico e dando luogo alla formazione dell'ortossifenilmercaptan ottenuto da Haitinger per l'azione dell'amalgama di sodio sull'ortodiossifenilbisolfuro (¹).

Ad una certa quantità di sostanza in sospenzione nell'acqua fu aggiunto dell'acido solforico diluito ed un eccesso di polvere di zinco. Il tutto fu riscaldato a bagno di sabbia in apparecchio a ricadere, sino a che l'acido solfidrico, che al principio si sviluppava abbondantemente, avesse cessato del tutto.

Distillai quindi con vapor d'acqua; nelle prime porzioni passò una sostanza oleosa che a poco a poco si ridisciolse nell'eccesso di acqua.

Il liquido fu sottoposto alle reazioni caratteristiche indicate da Haitinger per l'ortossifenilmercaptan e queste corrisposero pienamente (²). Nondimeno il resto della soluzione fu agitata con etere per estrarne il solfidrato onde identificarlo se era possibile o per il suo punto di ebollizione o per l'analisi.

Le tenui quantità ottenute non lo permisero; allora lo disciolsi in alcool e l'agitai per qualche tempo con ossido mercurico. La soluzione alcoolica fu in parte evaporata e quindi allungata con acqua.

(¹) Ber. **16**, 1228.

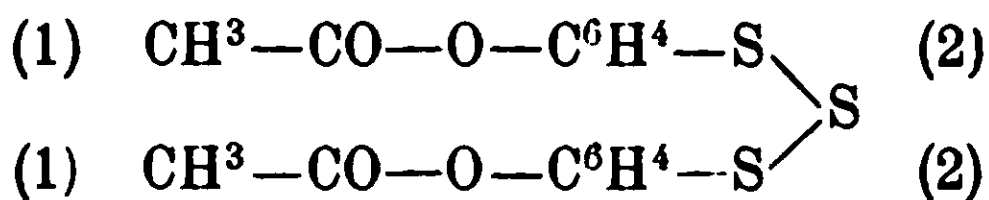
(²) Ber, loc. cit.

Si separarono dei fiocchi bianchi formati da minuti cristalli che all'analisi fornirono le seguenti cifre:
Sostanza 0,213 SO^4Ba 0,2193.

	trovato	calcolato per $(C^6H^4OH-S)^2Hg$
S	14,15	14,22

Resta con ciò sicuramente dimostrato trattarsi dell'ortossifenilmercaptan e che perciò la sostanza da me ottenuta ha la costituzione sopra indicata.

Ortodiacetildiossitritiobenzolo

$$\begin{matrix}(1) & CH^3-CO-O-C^6H^4-S & & (2)\\ & & \searrow S & \\ (1) & CH^3-CO-O-C^6H^4-S & \nearrow & (2)\end{matrix}$$

Riscaldai per qualche tempo a bagno maria la poca sostanza che mi restava con anidride acetica ed acetato di sodio fuso. Dopo qualche tempo gettai il tutto nell'acqua ed ottenni una sostanza vischiosa leggermente giallognola che anche dopo ripetuti lavaggi si mantenne sempre tale. Del medesimo aspetto si mantenne anche evaporando la sua soluzione alcoolica od eterea.

Mi fu possibile determinare solamente il solfo ed ottenni i numeri seguenti:
Sostanza gr. 0,312 SO^4Ba 0,597.

	trovato	calcolato
S	26,30	26,22

Il tenue rendimento ed il lungo tempo che richiede la preparazione di questo trisolfuro mi fecero desistere dal prepararne altri derivati.

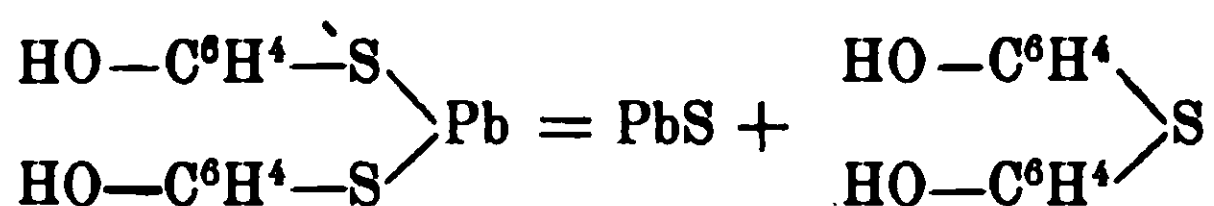
Tentai invece di ottenere e per altra via il monosolfuro onde completare la serie.

Cercai di arrivare nell' intento mercè la distillazione secca del sale di piombo dell'ossifenilmercaptan.

Ne preparai una maggior quantità, modificando leggermente il

processo di Haitinger, cioè trattando direttamente con polvere di zinco ed acido solforico ii prodotto greggio dell' azione del solfo sul fenato di sodio; distillando con vapor d' acqua, precipitando immediatamente con acetato di piombo e lavando il precipitato sino a completa eliminazione di fenolo.

La reazione teoricamente avrebbe dovuto compiersi in tal guisa

$$\begin{matrix} HO-C^6H^4-S \\ HO-C^6H^4-S \end{matrix}\Big\rangle Pb = PbS + \begin{matrix} HO-C^6H^4 \\ HO-C^6H^4 \end{matrix}\Big\rangle S$$

Le previsioni non furono però confermate, inquanto che la decomposizione fu più profonda ed il liquido che distillò era costituito da fenolo puro.

Forse si potrà ottenere un miglior risultate applicando la reazione di Staedler cioè facendo reagire il cloruro dell'ortodiazofenolo sull'orto ossifenilmercaptan e suoi derivati.

Pavia. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sopra una nuova serie di combinazioni basiche del platino;

ricerche di ALFONSO COSSA.

(*Giunta il 25 settembre 1892*).

In una estesa memoria pubblicata nel 1890 sopra un nuovo isomero del sale verde del Magnus [1], ho dimostrato che si possono ottenere delle combinazioni derivanti da una nuova base ammoniacale del platino (platososemiammina) contenente una sola molecola di ammoniaca. Più tardi [2] comunicai all' Accademia dei

[1] Memorie della R. Accademia delle Scienze di Torino. serie II, t. XLI. — Berichte d. deuts. chem. Gesel., vol. XXIII, pag. 2503. — Bull. de la Soc. chim. de Paris, vol. IV, (serie 3ª), pag. 827. — Gazzetta chim. ital., vol. XX, pag. 725.

[2] Rendiconti della R. Acc. dei Lincei, vol. VII, (serie 4ª), 1891.

Lincei in Roma un cenno preventivo di ricerche dirette ad ottenere combinazioni di basi platiniche di piridina e di etilammina, omologhe al nuovo isomero del sale verde del Magnus, e contenenti pertanto i cloruri di platososcmipiridina e di platososemietilammina. — Ora con questa mia nota mi propongo di fare sommariamente conoscere i principali risultati delle ricerche preaccennate.

Limitandoci a considerare quella tra le combinazioni della platososemiammina, che è isomera del sale verde del Magnus, e che in base alle sue proprietà può essere rappresentata colla formola:

$$2Pt(NH_3)Cl_2\ ,\ Pt(NH_3)_4Cl_2\ ,$$

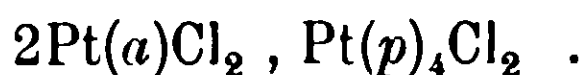
si vede che sostituendo e permutando in questa combinazione i gruppi: (NH_3) e $(NH_3)_4$ con dei gruppi corrispondenti di piridina e di etilammina, si può teoricamente ammettere l'esistenza delle nove combinazioni omologhe indicate nel prospetto seguente, nel quale, per brevità di scritturazione, i simboli *a*, *p*, *e* rappresentano rispettivamente una molecola di ammoniaca, di piridina e di etilammina.

I.	$2Pt(a)Cl_2\ ,\ Pt(a)_4Cl_2$
II.	$2Pt(a)Cl_2\ ,\ Pt(p)_4Cl_2$
III.	$2Pt(a)Cl_2\ ,\ Pt(e)_4Cl_2$
IV.	$2Pt(p)Cl_2\ ,\ Pt(a)_4Cl_2$
V.	$2Pt(p)Cl_2\ ,\ Pt(p)_4Cl_2$
VI.	$2Pt(p)Cl_2\ ,\ Pt(e)_4Cl_2$
VII.	$2Pt(e)Cl_2\ ,\ Pt(a)_4Cl_2$
VIII.	$2Pt(e)Cl_2\ ,\ Pt(p)_4Cl_2$
IX.	$2Pt(e)Cl_2\ ,\ Pt(e)_4Cl_2$

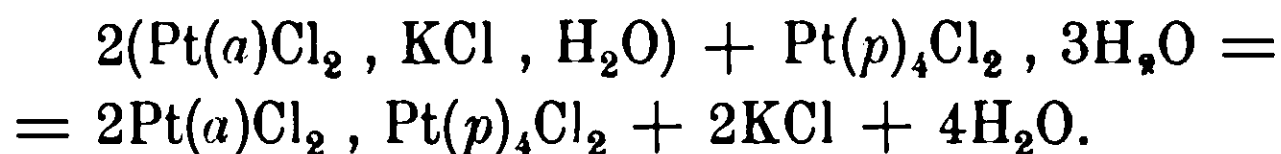
Le esperienze, che mi accingo a descrivere dimostrano che realmente possono esistere queste nove combinazioni. Ommetto però la descrizione della prima, perchè essa trovasi già esposta diffusamente nella memoria citata in principio di questo mio lavoro, e quella dell'ultima, perchè finora non mi fu dato di ottenerla cristallizzata. Nè intendo di occuparmi più oltre in tentativi per prepararla in uno stato di purezza tale da poter essere analizzata, giacchè mi sembra che il concetto teorico che informa questo mio

studio sia sufficientemente dimostrato dalle proprietà riscontrate nelle altre otto combinazioni.

Combinazione II.

$$2Pt(a)Cl_2 \, , \, Pt(p)_4Cl_2 \; .$$

Cloruro di platososemiammina e di platosodipiridina.

Il modo più semplice di preparare questa combinazione consiste nel mescolare due soluzioni acquose di cloruro doppio di platososemiammina e di potassio e di cloruro di platosodipiridina, nei rapporti quantitativi indicati dall'equazione :

$$2(Pt(a)Cl_2 \, , \, KCl \, , \, H_2O) + Pt(p)_4Cl_2 \, , \, 3H_2O =$$
$$= 2Pt(a)Cl_2 \, , \, Pt(p)_4Cl_2 + 2KCl + 4H_2O.$$

Si separa immediatamente la nuova combinazione sotto forma di una polvere gialla cristallina. Impiegando tre grammi di cloruro doppio di platososemiammina e di potassio, e gr. 2,33 di cloruro di platosodipiridina, la quantità della nuova combinazione ottenuta fu di gr. 4, perciò quasi la quantità teorica che sarebbe di circa gr. 4,5.

Il precipitato giallo cristallino quasi insolubile a freddo, si scioglie facilmente nell'acqua bollente, dalla quale si depone in cristalli distinti, la cui forma fu determinata dal Dott. Alfonso Sella, che mi comunicò le indicazioni seguenti :

" Sistema cristallino : triclino.

Forme osservate : [100] , [010] , [001].

Angoli misurati :

$$(010) : (001) = 51^0,20'$$
$$(001) : (100) = 111,18$$
$$(100) : (010) = 88,18$$

In un unico cristallo vennero osservate le altre due forme : $[0\bar{1}1]$, $[\bar{1}\bar{1}1]$, ma la loro misura non riuscì sufficientemente esatta per potere essere utilizzata nel calcolo dei rapporti assiali. Si osservarono pure gli angoli seguenti :

$$(0\bar{1}0) : (0\bar{1}1) = 63^0,28'$$
$$(0\bar{1}1) : (\bar{1}\bar{1}1) = 25^0 \text{ circa}$$

I cristalli sono tabulari secondo [100] ed hanno un abito prismatico parallelamente all'asse verticale. Sopra [100] le direzioni di massima estinzione bisecano con grande approssimazione l'angolo *yz*. Sopra [100] si osserva un notevole pleocroismo; avendosi un colore giallo verdastro-pallido, quando la sezione principale biseca l'angolo acuto *yz*, ed un colore giallo-aranciato normalmente a questa direzione. „

La determinazione del platino e del cloro contenuti in questi cristalli diede i seguenti risultati, che concordano sufficientemente con quelli calcolati in base alla formola chimica loro attribuita.

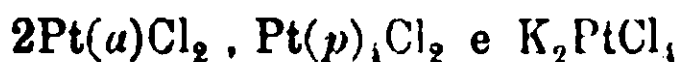
Infatti per cento parti in peso si ottennero :

		Teoria
Platino	50,68	50,92
Cloro	18,52	18,54

Indipendentemente dal criterio sintetico fornito dal modo di preparazione, le proprietà chimiche di questo composto mettono fuori d' ogni dubbio che esso deve essere considerato come una combinazione di due molecole di cloruro di platososemiammina con una molecola di cloruro di platosodipiridina. Infatti la soluzione acquosa di questo corpo si presta alle reazioni seguenti:

a) Trattata con una soluzione contenente una quantità equimolecolare di cloroplatinito potassico (1), produce un precipitato di colore bianco-roseo, il quale ha la composizione e presenta tutti i caratteri del cloroplatinito di platosodipiridina. Il liquido separato dal precipitato, dopo essere stato convenientemente concentrato, depone dei prismi di colore giallo-aranciato, trimetrici coi parametri proprii del cloruro doppio di platososemiammina e di potassio cristallizzato con una molecola d' acqua (2). La reaziono è semplice ; avviene cioè senza formazione di prodotti secondarii,

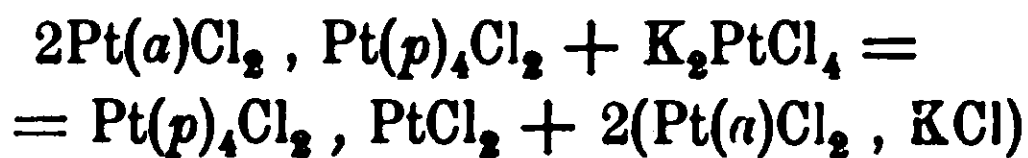
(1) I pesi molecolari delle combinazioni :

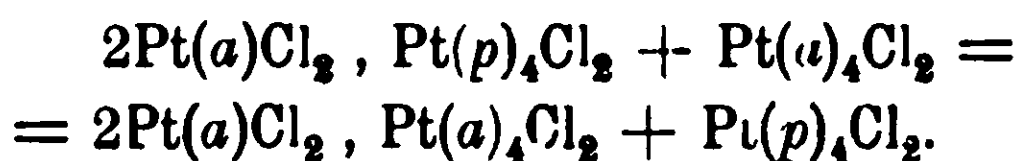
$$2Pt(a)Cl_2\ .\ Pt(p)_4Cl_2 \text{ e } K_2PtCl_4$$

sono rispettivamente : 1144,52 e 413,98.

(2) Il Dott. Alfonso Sella che misurò questi cristalli trovò che i rapporti assiali sono :

$$a : b : c = 1,300 : 1 : 0,8475.$$

e la quantità di cloroplatinito di platosodipiridina che si produce, entro i limiti di esattezza che si può raggiungere in queste determinazioni, corrisponde a quella indicata dall'equazione:

$$2Pt(a)Cl_2 , Pt(p)_4Cl_2 + K_2PtCl_4 =$$
$$= Pt(p)_4Cl_2 , PtCl_2 + 2(Pt(a)Cl_2 , KCl)$$

b) Trattata con una quantità equimolecolare di cloruro di platosodiammina (cloruro della prima base del Reiset), dà origine ad un precipitato giallo cristallino, che ridisciolto nell'acqua bollente cristallizza in prismi dimetrici, identici per forma e composizione col nuovo isomero del sale verde del Magnus, da me precedentemente studiato. Nella soluzione rimane inalterato il cloruro di platosodipiridina. Anche questa reazione è quantitativa e avviene secondo lo schema:

$$2Pt(a)Cl_2 , Pt(p)_4Cl_2 + Pt(a)_4Cl_2 =$$
$$= 2Pt(a)Cl_2 , Pt(a)_4Cl_2 + Pt(p)_4Cl_2.$$

c) Quando si tratta a caldo la soluzione del cloruro doppio di platososemiammina e di platosodipiridina con ammoniaca, e si espelle successivamente per continuato riscaldamento l'eccesso di alcali libero, si osserva che la soluzione diviene perfettamente incolora. Allora aggiungendovi una soluzione di cloroplatinito di potassio, si forma un abbondante deposito di colore verde-chiaro che, esaminato al microscopio; risulta costituito da una mescolanza cristallina dei due cloroplatiniti di platosodiammina e di platosodipiridina. Ora la formazione del primo di questi due cloroplatiniti non può essere spiegata se non ammettendo nella combinazione II la preesistenza del cloruro di platososemiammina, che per l'assorbimento di tre molecole di ammoniaca si è trasformato in cloruro della prima base del Reiset.

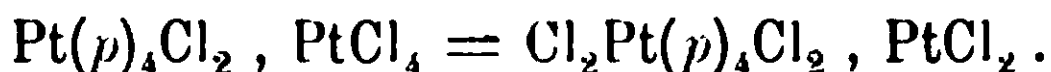
A motivo della loro insolubilità è impossibile il separare i due cloroplatiniti per determinarne le quantità rispettive.

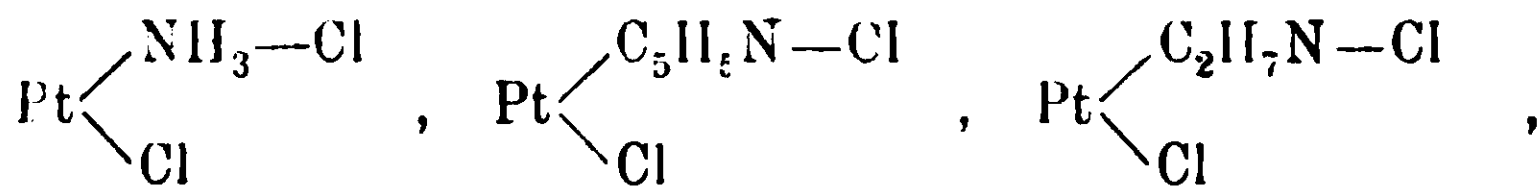
d) Trattando una soluzione della combinazione II con un eccesso di acido cloroplatinico, o meglio di cloroplatinato sodico, si ottiene un precipitato voluminoso, amorfo, di colore bianco-gialliccio, il quale a poco a poco alla temperatura ordinaria, e imme-

diatamente per il riscaldamento, diminuisce di volume, diventa cristallino ed acquista un colore rosso-mattone. Questo precipitato cristallino è costituito da cloroplatinito di platinodipiridina:

$$(Cl_2Pt(p)_4Cl_2\ ,\ PtCl_2);$$

ed è identico per proprietà e composizione a quello che si può ottenere direttamente facendo agire un eccesso di cloroplatinato sodico sopra una soluzione di cloruro di platosodipiridina. — La reazione poi per la quale questo sale si produce, è quella stessa da me studiata sperimentalmente fin dall'anno 1887, per spiegare come in circostanze analoghe si forma il cloroplatinito di platinodiammina [1]. Cioè: quando si fa agire sopra il cloruro dl platosodipiridina, o sopra un corpo che contiene questo sale, un eccesso di cloroplatinato sodico, si forma da principio il cloroplatinato di platosodipiridina (precipitato bianco-gialliccio, amorfo), il quale per una reazione intermolecolare si trasforma nel suo Isomero: cloroplatinito di platinodipiridina (precipitato rosso-cristallino):

$$Pt(p)_4Cl_2\ ,\ PtCl_4 = Cl_2Pt(p)_4Cl_2\ ,\ PtCl_2\ .$$

Termino la descrizione delle proprietà constatate nel cloruro doppio di platososemiammina e di platosodipiridina coll'accennare che, allorquando si tratta questo corpo *a freddo* con un eccesso di nitrato argentico, si precipitano appena i due terzi del cloro in esso contenuto. Tale fatto, che sl verifica in tutte le combinazioni della serie considerata in questo lavoro, fa supporre come probabile per i cloruri di platososemi-ammina-piridina-etilammina le formole di struttura:

$$Pt\begin{cases} NH_3-Cl \\ Cl \end{cases},\quad Pt\begin{cases} C_5H_5N-Cl \\ Cl \end{cases},\quad Pt\begin{cases} C_2H_7N-Cl \\ Cl \end{cases},$$

Per le stesse cause additate nella mia memoria: “ Sul nuovo isomero del sale verde del Magnus „ a proposito del cloruro di

[1] “ Sopra le proprietà di alcuni composti ammoniacali del platino „. Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXII, (1887).

platososemiammina, finora riuscirono vani i lunghi e laboriosi tentativi da me fatti per isolare in uno stato di sufficiente purezza i cloruri di platososemipiridina e platososemietilammina.

Combinazione III.

$$2Pt(a)Cl_2 , Pt(e)_4Cl_2 .$$

Cloruro di platososemiammina e di platosodietilammina.

Ho preparato questa combinazione mescolando soluzioni calde e *concentrate* di cloruro doppio di platososemiammina e di potassio e di cloruro di platosodietilammina nel rapporto di due molecole del primo sale e di una del secondo. Il sale che si depone, purificato con ripetute cristallizzazioni nell'acqua nella quale si scioglie facilmente, si presenta in prismi trimetrici, anidri, inalterabili all'aria; essi sono dotati di un forte pleocroismo, cioè appariscono colorati in giallo quando lo spigolo più pronunciato del prisma è parallelo alla sezione principale del Nicol, e in rosso-aranciato in una posizione normale alla precedente.

La determinazione del platino e del cloro diede i risultati seguenti che soddisfano alla formola :

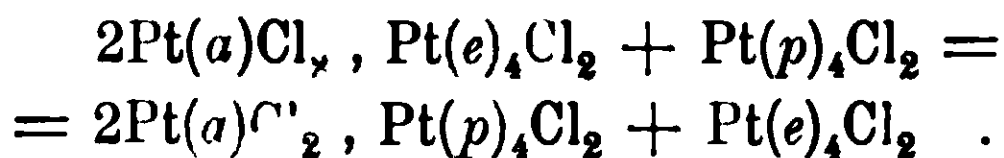
$$2Pt(a)Cl_2 , Pt(e)_4Cl_2 .$$

		Teoria
Platino	57,49	57,77
Cloro	20,90	21,03

Questa combinazione presenta le proprietà seguenti :

a) Col cloroplatinito potassico e col cloruro di platosodiammina, si comporta in un modo analogo a quello della combinazione precedente; dando, cioè, rispettivamente origine a cloroplatinito di platosodietilammina, ed al nuovo isomero del sale verde del Magnus.

b) Con il cloruro di platosodipiridina, dà origine per doppia decomposizione alla combinazione II, essendo questa quasi insolubile nell'acqua alla temperatura ordinaria :

$$2Pt(a)Cl_2 , Pt(e)_4Cl_2 + Pt(p)_4Cl_2 =$$
$$= 2Pt(a)Cl_2 , Pt(p)_4Cl_2 + Pt(e)_4Cl_2 \quad .$$

c) Con acido cloroplatinico o con cloroplatinato sodico, si ottiene il cloroplatinito di platinodietilammina. Questo cloroplatinito ($Cl_2Pt(e)_4Cl_2$, $PtCl_2$), che si produce in seguito a reazioni analoghe a quelle per le quali si formano i cloroplatiniti di platinodiammina e di platinodipiridina, è identico al sale che proparai direttamente facendo agire un eccesso di cloroplatinato sodico sul cloruro di platosodietilammina. Esso cristallizza in lamine esagonali di colore giallo carico, e si discioglie non difficilmente nell'acqua.

Combinazione IV.

$$2Pt(p)Cl_2 , Pt(a)_4Cl_2$$

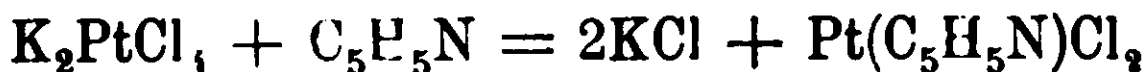
Cloruro di platososemipiridina e di platosodiammina.

È noto che, analogamente a quanto succede per le basi ammoniacali del platino, il cloruro platinoso assorbendo quantità variabili di piridina e di etilammina, può dare origine a composti contenenti due o quattro molecole delle basi citate [1]. Ora si può ragionevolmente ammettere che limitando l'azione dei due alcali sul cloruro platinoso, si debbano ottenere dei composti contenenti una sola molecola di base, e perciò omologhi al cloruro di platososemiammina ($Pt(a)Cl_2$), la di cui esistenza fu già da me dimostrata nel nuovo isomero del sale verde del Magnus.

L'esperienza ha verificato questa previsione, ed io mi sono appunto valso dell'azione limitata della piridina e della etilammina per preparare quei termini della serie che formano argomento di questo lavoro, e che contengono i cloruri: $Pt(p)Cl_2$, $Pt(e)Cl_2$.

Preparazione del composto: $2Pt(p)Cl_2 , Pt(a)_4Cl_2$.

Ad una soluzione acquosa di cloroplatinito potassico aggiunsi una quantità equimolecolare di piridina (per grammi 10 di cloroplatino, gr. 1,9 di piridina pura). Non avviene una reazione netta e semplice corrispondente all'equazione:

$$K_2PtCl_4 + C_5H_5N = 2KCl + Pt(C_5H_5N)Cl_2$$

[1] Veggasi la bella memoria di Jörgensen: " Zur Constitution der Platinbasen ". Journ. f. prakt. Chemie, vol. **33**, (nuova serie), pag. 489.

ma insieme al cloruro di platososemipiridina si forma e in quantità predominante del cloruro di platososemidipiridina ($Pt(p)_2Cl_2$), il quale si depone a motivo della sua insolubilità. Quando ogni traccia di piridina libera è scomparsa, (per il che alla temperatura ordinaria si richiedono almeno 48 ore), separo colla filtrazione il cloruro di platososemidipiridina, ed al liquido filtrato, che contiene: cloruro di semipiridina, cloruro di potassio, cloroplatinito di potassio inalterato, c probabilmente anche i cloruri di platosomonodipiridina e di platosodipiridina, aggiungo un *eccesso* di cloruro della prima base del Reiset. Si forma del sale verde del Magnus insolubile, e dalla soluzione filtrata e concentrata a blando calore si depone cristallizzata la combinazione:

$$2Pt(p)Cl_2\ ,\ Pt(a)_4Cl_2\ ,$$

in quantità che variano a seconda del grado di concentrazione della soluzione di cloroplatinito potassico impiegato, e della temperatura alla quale su di questa soluzione si fece agire la piridina.

Nelle esperienze fatte colle quantità di piridina e di cloroplanito potassico sopra indicate e sciolte in 300 cent. cub. di acqua, alla temperatura ordinaria, la quantità della combinazione IV ottenuta fu in media di gr. 1,7, mentre se ne ottennero gr. 2,6 quando la piridina agiva ad una temperatura di circa 90 gradi. — Si spiega assai facilmente questa differenza, considerando che a temperatura ordinaria la velocità della reazione essendo molto lenta, la piridina ancora libera può agire sul cloruro di platososemipiridina ($Pt(p)Cl_2$) trasformandolo in cloruro di platososemidipiridina, ($Pt(p)_2Cl_2$) in una proporzione più grande di quando si opera a temperatura più elevata, giacchè in questo caso l'azione della piridina sul cloroplatinito potassico essendo molto più celere, deve essere necessariamente maggiore la quantità di cloruro di platososemipiridina che sfugge ad un ulteriore assorbimento di piridina,

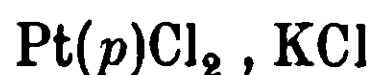
Il cloruro di platososemipiridina e di platosodiammina cristallizza in esili lamine romboedriche, poco solubili nell'acqua alla temperatura ordinaria; molto più facilmente nell'acqua bollente.

La determinazione della quantità percentuale di platino e di cloro diede questi risultati:

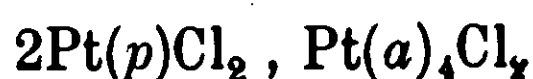
		Teoria
Platino	57,19	57,11
Cloro	20,71	20,79

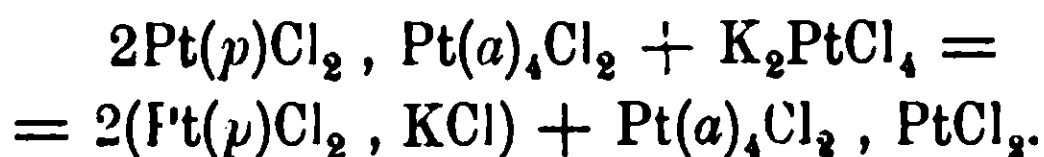
Cloruro doppio di platososemipiridina e di potassio.

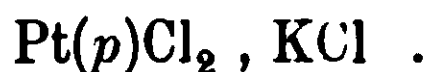
Si può dimostrare che la combinazione IV è costituita da due molecole di cloruro di platososemipiridina unite con una molecola di cloruro di platosodiammina, ottenendo da essa il sale:

$$Pt(p)Cl_2\,,\,KCl$$

e studiandone le proprietà.

Ad una soluzione acquosa calda di 7 grammi del composto:

$$2Pt(p)Cl_2\,,\,Pt(a)_4Cl_2$$

aggiunsi grammi 2,8 [1] di cloroplatinito potassico. Si formò del sale verde del Magnus che pesava grammi 3,8; quantità assai vicina a quella calcolata in base all'equazione seguente, e che sarebbe di grammi 4,1.

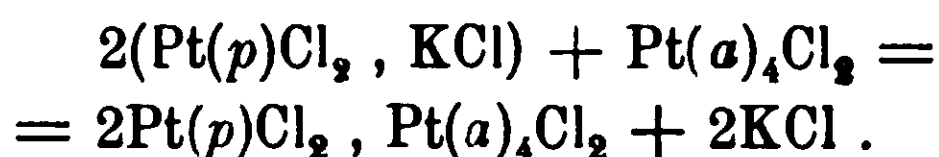
$$2Pt(p)Cl_2\,,\,Pt(a)_4Cl_2 + K_2PtCl_4 =$$
$$= 2(Pt(p)Cl_2\,,\,KCl) + Pt(a)_4Cl_2\,,\,PtCl_2.$$

La soluzione, separata dal sale verde del Magnus, evaporata nel vuoto sull'acido solforico depone dei prismi ortotomi di colore giallo-aranciato, e che dall'analisi fattane risultano avere una composizione corrispondente alla formola:

$$Pt(p)Cl_2\,,\,KCl\;.$$

	Esperienza		Teoria
Platino	46,18	46,34	46,45
Cloro	25,32	25,47	25,60
Potassio	9,25	—	9,32

(1) I pesi molecolari dei corpi: $2Pt(p)Cl_2$, $Pt(a)_4Cl_2$ e K_2PtCl_4 sono rispettivamente: 1020,82 e 413,98.

La soluzione acquosa del cloruro doppio di platososemipiridina e di potassio si presta alle reazioni seguenti:

a) Trattata con cloruro di platosodiammina, si ripristina la combinazione IV che precipita, o rimane in in soluzione del cloruro potassico:

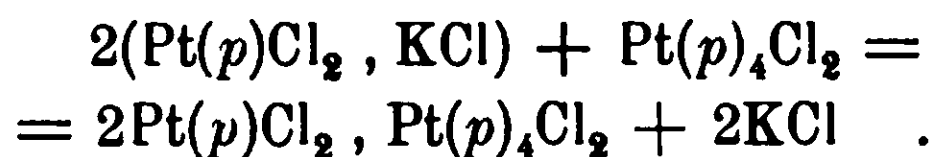
$$2(Pt(p)Cl_2\,,\,KCl) + Pt(a)_4Cl_2 =$$
$$= 2Pt(p)Cl_2\,,\,Pt(a)_4Cl_2 + 2KCl\;.$$

In una esperienza avendo impiegato grammi 1,714 di cloruro doppio di platososemipiridina e di potassio, e gr. 0,719 di cloruro della prima base del Reiset, ottenni grammi 1,8 della combinazione IV; ora la quantità corrispondente all'equazione sopra indicata sarebbe di grammi 2,09 ([1]).

b) Trattata con un eccesso di piridina, si ottiene del cloruro di platosodipiridina che, determinato sotto forma di cloroplatinito insolubile per l'aggiunta di cloroplatinito potassico, risulta in quantità corrispondente al cloruro di platososemipiridina contenuto nella soluzione.

c) Finalmente per l'azione di una quantità equivalente di platosodipiridina, produce un precipitato costituito dalla combinazione V, la quale è affatto insolubile nell'acqua alla temperatura ordinaria.

$$2(Pt(p)Cl_2\,,\,KCl) + Pt(p)_4Cl_2 =$$
$$= 2Pt(p)Cl_2\,,\,Pt(p)_4Cl_2 + 2KCl\;.$$

Combinazione V.

$$2Pt(p)Cl_2\,,\,Pt(p)_4Cl_2\;.$$

Cloruro di platososemipiridina e di platosodipiridina.

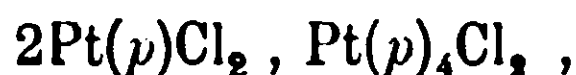
Per preparare questa combinazione, che è isomera coi cloruri di platosopiridina e platososemidipiridina e col cloroplatinito di platosodipiridina, si possono seguire due metodi differenti:

a) Aggiungendo ad una soluzione di cloruro di platososemi-

([1]) I pesi molecolari dei corpi: $Pt(p)Cl_2$, KCl e $Pt(a)_4Cl_2\,,\,H_2O$ sono rispettivamente: 418,26 e 351,04.

piridina e di potassio, o ad una soluziono della combinazione IV del cloruro di platosodipiridina.

b) Sottraendo al cloruro di platososemidipiridina metà della piridina che contiene. Si arriva a questo risultato riscaldando per otto ore a bagnomaria, in un recipiente munito di refrigerante a riflusso, il cloruro di platososemidipiridina ($Pt(p)_2Cl_2$) in presenza di acido cloridrico diluito con sei volte il proprio peso di acqua. — Dalla soluzione acida trattata con cloruro di platosodipiridina si precipita la combinazione :

$$2Pt(p)Cl_2 \, , \, Pt(p)_4Cl_2 \, ,$$

la quale viene poi ripetutamente lavata con acqua e con alcool. Con questo secondo metodo si ha un rendimento assai scarso, mentre col primo si raggiunge quasi la quantità teorica.

Ottenuta tanto nell'una quanto nell'altra maniera, questa combinazione si presenta sotto forma di minutissimi cristalli aciculari, anisotropi, di colore giallo-pallido, e dei quali, a motivo della loro piccolezza, non mi fu possibile di riconoscere, nemmeno approssimativamente, la forma cristallina.

La determinazione percentuale del platino e del cloro diede i risultati seguenti :

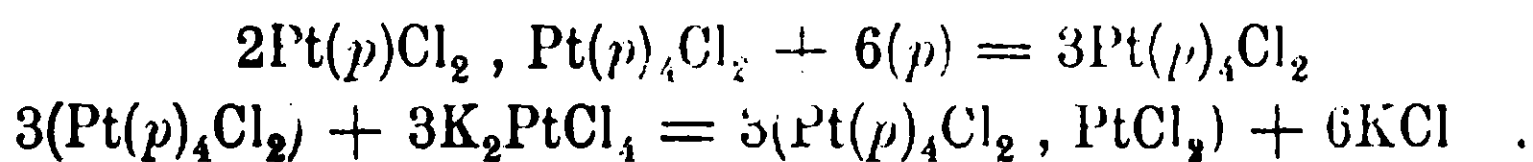
	a	*b*	Teoria
Platino	45,64	45,78	45,93
Cloro	17,05	16,84	16,73

Una molecola di questa combinazione V se è realmente costituita nel modo indicato dalla formola che le ho attribuito, per l'azione di un eccesso di piridina, dovrebbe risolversi in tre molecole di cloruro di platosodipiridina, le quali, poi, per l'azione del cloroplatinito potassico, dovrebbero dare origine ad un numero eguale di molecole di cloroplatinito di platosodipiridina; composto che si può facilmente raccogliere e pesare. L'esperienza ha verificato la previsione; infatti con un grammo della combinazione V, trattata nel modo preindicato, ottenni grammi 1,8 di cloroplatinito di platosodipiridina, quantità assai vicina a 2 grammi, che è appunto quella calcolata in base alle due reazioni seguenti :

$$2Pt(p)Cl_2 \, , \, Pt(p)_4Cl_2 + 6(p) = 3Pt(p)_4Cl_2$$

$$3(Pt(p)_4Cl_2) + 3K_2PtCl_4 = 3(Pt(p)_4Cl_2 \, , \, PtCl_2) + 6KCl \quad .$$

Combinazione VI.

$2Pt(p)Cl_2 , Pt(e)_4Cl_2$.

Cloruro di platososemipiridina e di platosodietilammina.

Preparai questa combinazione aggiungendo ad una soluzione bollente di 10 grammi di cloroplatinito potassico in 120 centimetri cubici di acqua grammi 1,9 di piridina pura. Abbandonato il liquido al raffreddamento spontaneo, dopo due ore circa, cioè quando la piridina era stata completamente assorbita, separai colla filtrazione il cloruro di platosemidipiridina che si era formato. Nel liquido filtrato versai in eccesso una soluzione concentrata di platosodietilammina; dopo che fu separato, mediante filtrazione, il cloroplatinito di platosodietilammina, la soluzione depose cristallizzato il cloruro di platososemipiridina e di platosodietilammina nella quantità di grammi 2,7.

Questo sale cristallizza in piccoli prismi raggruppati in mammelloni di colore giallo-carico; poco solubile nell' acqua alla temperatura ordinaria, vi si discioglie abbondantemente a caldo.

La determinazione percentuale del platino e del cloro diede questi risultati:

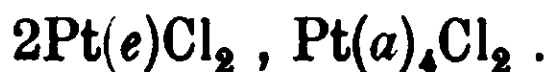
		Teoria
Platino	51,43	51,46
Cloro	18,66	18,72

La soluzione acquosa di questo sale:

a) Con cloruro di platosodipiridina precipita la combinazione V, rimanendo in soluzione il cloruro di platosodietilammina.

b) Con cloroplatinito potassico dà ogirine a cloroplatinito di platosodietilammina che precipita, ed a cloruro doppio di platososemipiridina e di potassio che rimane in soluzione.

Combinazione VII.

$2Pt(e)Cl_2 , Pt(a)_4Cl_2$.

Cloruro di platososemietilammina e di platosodiammina.

Preparazione. — Ad una soluzione di 10 grammi di cloroplatinito potassico in 150 centimetri cubici di acqua riscaldata a circa

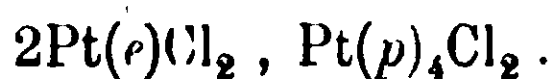
90°, si aggiungono 9 centimetri cubici di una soluzione acquosa di etilammina al 33 per cento. Si forma immediatamente del cioruro di platososemidietilammina, mescolato con una sostanza nera amorfa che accompagna sempre gli altri prodotti quando si fa agire l' etilammina sopra il cloruro platinoso o i cloroplatiniti alcalini. Alla soluzione filtrata e leggermente inacidita con acido cloridrico, si aggiunge un eccesso di cloruro della prima base del Reiset. Il liquido , separato dal precipitato verde di cloroplatinito di platosodiammina che eventualmente può formarsi, concentrato nel vuoto sull'acido solforico depone il cloruro di platososemietilammina e di platosodiammina , che è necessario di purificare con successive soluzioni nell' acqua e concentrazioni nel vuoto. Impiegando le dosi di cloroplatinito potassico e di etilammina sopraindicate, ottenni (media di tre preparazioni) circa grammi 2,5 di questa combinazione.

Questo sale cristallizza in esili prismi clinoedrici, solubili nell'acqua ed insolubili nell'alcool. La determinazione percentuale del platino e del cloro ha dato questi risultati :

		Teoria
Platino	60,88	61,15
Cloro	21,92	22,26

La soluzione di questa combinazione trattata con cloroplatinito potassico dà origine a sale verde del Magnus, ed a cloruro di platososemietilammina e di potassio. Con un eccesso di etilammina si trasforma in una miscela dei due cloruri di platosodietilammina e di platosodiammina.

Combinazione VIII.

$2Pt(e)Cl_2 , Pt(p)_4Cl_2 .$

Cloruro di platososemietilammina e di platosodipiridina.

Si ottiene facilmente questa combinazione , approfittando della sua poca solubilità nell' acqua fredda, aggiungendo del cloruro di platosodipiridina ad una soluzione concentrata della combinazione VII.

Il Dottor Alfonso Sella mi comunicò le notizie seguenti sulla forma cristallina di questo composto.

" Sistema trimetrico :

$$a : b : c = 1,478 : 1 : 4,542.$$

Angoli	Osservati	Calcolati
(001) : (111)	79°,40′	
(101) : (111)	54 ,34	
(001) : (101)	71 ,31	71°,59′
(001) : (113)	61 ,22	61 ,19
(113) : (1$\bar{1}$3)	93 ,28	93 ,12

Cristalli gialli, opachi, estremamente fragili ; tabulari secondo la base. In generale uno stesso cristallo risulta composto da più individui sovrapposti per la base e tra loro sono soddisfacentemente paralleli. "

La determinazione percentuale del platino e del cloro diede questi risultati :

		Teoria
Platino	48,27	48,55
Cloro	17,75	17,67

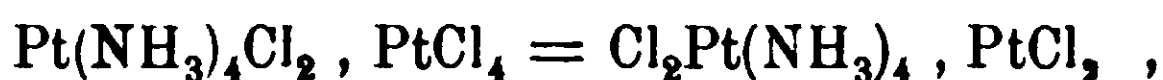
Analogamente alle combinazioni precedentemente descritte, questo corpo trattato con un eccesso di etilammina, si cangia in un miscuglio di molecole eguali di cloruri di platosodietilammina e platosodipiridina; e per l'azione del cloroplatinito di potassio produce una quantità di cloroplatinito di platosodipiridina, corrispondente alla quantità di cloruro di questa base in esso contenuto. Non mi fu finora possibile di poter isolare in cristalli puri il cloruro doppio di platososemietilammina e di potassio, giacchè la soluzione di questo sale si altera molto facilmente anche alla temperatura ordinaria.

Spero che questo mio lavoro possa essere giudicato meritevole di richiamare l'attenzione dei chimici, non già perchè vi sono de-

scritte delle nuove combinazioni, ma bensì perchè da esso emergono queste due conseguenze, che mi sembrano importanti.

1° Le ricerche fatte colla piridina e l'etilammina confermano in un modo indiretto, ma sicuro, che il platino è suscettibile di unirsi anche ad una sola molecola di una base per dare ogirine a combinazioni omologhe ai composti monoammoniacali del platino da me precedentemente studiati.

2. La proprietà che ho riscontrato per la prima volta nel cloroplatinato di platosodiammina di trasformarsi per una reazione intermolecolare nel cloroplatinito della base platinica corrispondente:

$$Pt(NH_3)_4Cl_2\ ,\ PtCl_4 = Cl_2Pt(NH_3)_4\ ,\ PtCl_2\ ,$$

è comune ai cloroplatinati delle basi platosopiridiniche ed etilamminiche corrispondenti, e perciò acquista il carattere di una reazione generale.

Torino. Laboratorio chimico della Scuola d'Applicazione per gli Ingegneri.

Sulla determinazione dell' acido nitrico mediante i sali di cinconamina;

nota di P. GAMMARELLI.

(*Giunta il 10 ottobre 1892*).

Dalla corteccia di *Remijia purdeiana* Arnaud (Comp. Rend. 93, pag. 593), estraeva nel 1881 un nuovo alcaloide, la cinconamina $C^{19}H^{24}N^2O$ e ne descriveva alcuni sali, fra i quali caratteristico il nitrato per la quasi insolubilità nell'acqua acidulata. Basandosi su questa proprietà egli (Comp. Rend. 99, p. 190) suggeriva più tardi un metodo pel dosamento de' nitrati contenuti nelle acque naturali e nelle piante, metodo che per la semplicità della manipolazione e per trovarsi ora in commercio i sali di cinconamina abbastanza puri, sarebbe giustamente da preferirsi agli altri metodi. Però l'autore stesso dice che il nitrato di cinconamina è un

pò' solubile, circa il 2 $^{00}/_{00}$, nell'acqua e consiglia infatti per questa ragione di lavare il nitrato di cinconamina, dapprima con una soluzione acquosa satura del medesimo e poi con una piccola quantità di acqua pura.

Il coefficiente di solubilità del nitrato di cinconamina è abbastanza considerevole per potere asserire, che il composto possa servire per base di un metodo analitico quantitativo per pesata ed inoltre non si conosce come si comportano i sali di cinconamina coi nitriti: perciò, dietro consiglio del Prof. L. Balbiano, ho intrapreso uno studio accurato del metodo proposto dall' Arnaud, ed ho studiato pure come si comportano le soluzioni dei nitriti metallici coi sali di cinconamina.

Mi sono servito per qeusto studio di un campione di cinconamina, preparato dal Prof. S. Koerner [1], che fondeva a 184°,5 e che all'analisi diede:

	trovato	calcolato
C	77,51	77,02
H	8,6	8,1
N	9,74	9,45

Mi sono servito pure del cloridrato di cinconamina del commercio, il quale venne dapprima convertito in nitrato col nitro; ricristallizzato il nitrato ripetutamente dall' alcool bollente, indi messa in libertà la base con idrato sodico, estratta e cristallizzata dall'etere. Si ebbe in bei cristalli prismatici fusibili a 185° e che all'analisi diedero il seguente risultato:

	trovato	calcolato per $C^{19}H^{24}N^{2}O$
C	77,23	77,02
H	8,64	8,1
N	9,48	9,45

Il nitrato di cinconamina che mi servì per fare la soluzione

[1] Il Prof. S. Koerner gentilmente metteva a mia disposizione un campione di cinconamina in bei cristalli; di questo dono gli faccio i più vivi ringraziamenti.

L. Balbiano.

satura a temperatura ordinaria da adoperarsi nei lavaggi delle diverse determinazioni eseguite, mi diede all'analisi di azoto il seguente risultato :

	trovato	calcolato per $C^{19}H^{24}N^{2}O.HNO^{3}$
N %	11,62	11,69

Prima di ogni cosa determinai la solubilità del nitrato di cinconamina nell'acqua leggermente acidulata con acido acetico, condizione nella quale l'Arnaud consiglia di fare la precipitazione. Ho sciolto perciò a caldo il nitrato di cinconamina nell'acqua leggermente acidulata con acido acetico (1 goccia di acido al 30 % in circa 50 cc. di acqua), lasciato raffreddare ed introdotto il matraccio, contenente i cristalli depositati coli' acqua madre, in un grande bagno d' acqua, ed ivi lasciato per due giorni agitando frequentemente ed osservando la temperatura del bagno.

Decantato una quantità pesata di acqua madre e pesato il residuo dell'evaporazione seccato a 100°

I. gr. 13,4675 di soluzione satura a 11°,6 lasciarono gr. 0,0291 di nitrato di cinconamina.

II. gr. 11,8435 di soluzione satura a 11°,4 lasciarono gr. 0,0259 di nitrato di cinconamina.

Ossia 100 p. di soluzione satura contengono a

11°,6 p. 0,21
11°,4 p. 0,21 di nitrato di cinconamina.

Siccome nelle determinazioni fatte con nitro, adoperando cloruro o solfato di cinconamina si forma cloruro o solfato di potassio, ho voluto provare, se la presenza di piccole quantità di questi sali avesse un'influenza sulla solubilità del nitrato di cinconamina.

A tal uopo ho fatto soluzioni acquose all' 1 % di cloruro e di solfato di potassio, che ho acidulato leggermente con acido acetico; ho messo a contatto con un peso conosciuto di nitrato di cinconamina ridotto in fine polvere, un volume determinato di tali soluzioni ed il tutto abbandonato in un grande bagno di acqua alla temperatura dell' ambiente, avendo l' avvertenza di agitare sovente i recipienti chiusi contenenti la miscela. Dopo due giorni

decantavo un volume aliquoto di soluzione e pesava il residuo ottenuto collo svaporamento a bagno maria. Per controprova raccoglieva sopra un imbuto cilindrico di vetro a tappo d'amianto, servendomi della pompa per la filtrazione il nitrato di cinconamina e disseccato a 100° lo pesava.

Ecco i risultati ottenuti:

I. gr. 0,1961 di nitrato di cinconamina sono stati fatti digerire con 20 cc. di soluzione 1 % di K^2SO^4 acidulata con acido acetico.

10 cc. lasciarono gr. 0,1226 di residuo disseccato a 100°
ossia „ 0,0226 di nitrato di cinconamina
ed in 20 cc „ 0,0452 „ „
Nitrato di cinconamina indisciolto gr. 0,146
„ „ sciolto „ 0,0501 media gr. 0,0476.

II. gr. 0,1169 nitrato cinconamina fatti digerire con 20 cc. di soluzione 1 % di KCl acidulata con acido acetico.

10 cc. lasciarono gr. 0,1263 di residuo disseccato a 100°
ossia „ 0,0263 di nitrato di cinconamina
ed in 20 cc. „ 0,0526 „ „
Nitrato di cinconamina indisciolto gr. 0,0655
„ „ sciolto „ 0,0514 media gr. 0,052.

Da questi dati si calcola che

100 p. di soluzione contenente 1 % di K^2SO^4 alla temperatura di 16° contengono gr. 0,213 di nitrato di cinconamina.
100 p. di soluzione contenente 1 % di KCl alla temperatura di 14°,2 contengono gr. 0,26 di nitrato di cinconamina.

Questi risultati indicano chiaramente, quantunque il metodo adoperato non sia scevro di piccoli errori, che la presenza di lievi quantità di solfato e di cloruro di potassio non altera sensibilmente il coefficiente di solubilità del nitrato di cinconamina.

Ho fatto due serie di determinazioni; nella prima ho adoperato soluzioni fredde di cloridrato di cinconamina all'1 %, nella seconda soluzioni bollenti di solfato di cinconamina al 10 %. Il nitrato potassico adoperato dava all'analisi :

K %	38,75	calcolato	38,91
N^2O^5	52,50	„	53,46

Quest'ultima determinazione venne eseguita col noto metodo di Schultz e Tiemann.

Riassumo nella seguente tabella i risultati ottenuti:

	KNO^3 adoperato	Volume di acqua adoperata	Nitrato di cinconamina disseccato a 100°		Percentuale di KNO^3	Perdita %	Condizioni della precipitazione
			Ottenuto	Calcolato			
I.	0,1054	cc. 70	gr. 0,3474	0,3742	98,83	7,17	Soluzioni fredde e neutre, reattivo cloridr. cincon. 1 %.
II.	0,3272	» »	» 1,1472	1,2223	93,00	6,10	Soluz. concentr. boll. di nitro acida per ac. acetico, reattivo cloridr. cincon. 1 %.
III.	0,1002	» »	» 0,3380	0,3561	95,00	5,00	
IV.	0,1006	» 20	» 0,3462	0,3575	96,72	3,28	Soluz. boll. e concentr. di nitro acida per ac. acetico, reattivo soluz. bollente di solfato di cinconamina al 10 %.
V.	0,0997	» 19	» 0,3458	0,3543	97,50	2,50	
VI.	0,1004	» 18	» 0,3442	0,3568	96,92	3,08	
VII.	0,1008	» 73	» 0,3233	0,3582	96,00	10,00	

S'intende per volume di acqua adoperato la somma dei volumi delle soluzioni primitive, della soluzione satura di nitrato di cinconamina e di quel po' di acqua distillata colla quale si completa la lavatura del precipitato. Nelle determinazioni IV, V, VI e VII il precipitato di nitrato di cinconamina si raccoglieva in un imbuto cilindrico di vetro con tappo d'amianto e la filtrazione si aiutava colla pompa ad acqua.

Dalle esperienze sunnotate riesce evidente che il metodo proposto dall' Arnaud non è un metodo che dia risultati attendibili, Io non credo sia possibile nella manipolazione adoperare meno di 18 a 19 cc. di liquido ed in tal caso si ha una perdita del 2,5 al 3 %.

Nitrito di cinconamina.

Mi sono preparato il nitrito d'argento puro cristallizzando dall'acqua calda quello ottenuto per doppia decomposizione fra nitrato d'argento e nitrito di sodio.

All'analisi dava il seguente risultato:

	trovato		calcolato
Ag %	70,17	70,07	70,12

Con tale nitrito d'argento ho fatto una soluzione N/10 di nitrito di sodio soluzione che ho controllato colla soluzione N/10 di permanganato, il cui titolo era stato fissato con solfato ferroso ammonico puro.

1 litro di soluzione contiene:

	trovato		calcolato
$NaNO^2$	gr. 6,76	6,9	6,9

D' altra parte preparai una soluzione perfettamente neutra di cloridrato di cinconamina all'1 % e mescolando volumi delle due soluzioni corrispondenti ai pesi molecolari dei due composti, avveniva specialmente coll'agitazione la formazione di piccoli cristalli bianchi che bisogna tenere al buio perchè alla luce ingialliscono. Ho determinato l' acido nitroso colla soluzione N/100 di perman-

nato potassico. Da saggi fatti risultandomi che le soluzioni acquose dei sali di cinconamina riducono il permanganato potassico a freddo, ho proceduto all'analisi nel modo seguente.

Un peso determinato di nitrito di cinconamina si scioglie in acqua distillata, si mette in libertà la base insolubile nell'acqua con un leggiero eccesso di soluzione di idrato sodico puro, quindi il tutto si riduce ad un determinato volume e su parte aliquota della soluzione limpida si dosa l'acido nitroso colla soluzione N/100 di $KMnO^4$.

Gr. 0,1896 di nitrito di cinconamina decomposto con NaOH e la massa portata a 100 cc.

10 cc. della soluzione limpida richiesero cc. 11,2 di soluz. N/100 di $KMnO^4$,

15 cc. della stessa soluzione richiesero cc. 17 di soluzione N/100 di $KMnO^4$.

Ossia in 100 parti :

	trovato		calcolato
HNO^2	13,77	14,02	13,7

Il nitrito di cinconamina cristallizza in piccoli prismi che fondono decomponendosi a 174°. Si scioglie facilmente nell'acido cloridrico e solforico diluiti, meno nell'acido acetico.

I. gr. 12,493 di soluzione satura a 13°,8 lasciarono allo svaporamento gr. 0,0734 di residuo.

II. gr. 10,3434 di soluzione satura a 10°,4 lasciarono gr. 0,0536 di residuo.

Perciò 100 p. di soluzione contengono

a 13°,8 p. 0,63 di nitrito di cinconamina
a 10°,4 p. 0,52 „ „

È quindi più solubile del nitrato corrispondente.

Roma. Istituto chimico.

INDICE DEGLI AUTORI.

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXII.

A

B

C

E

F

G

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicati colle lettere *a* e *b*.

A

R

S

T

U

V

Z